SÉRIE A, N° 4628
N° D'ORDRE :
5475

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Renée JULIEN

PREMIÈRE THÈSE

Influences du pH et de la concentration sur la radiolyse des solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Novembre 1965 devant la Commission d'examen

MM. MAGAT — Président

BOUISSIERES, LEFORT — Examinateurs

SÉRIE A, N° 4628
N° D'ORDRE :
5475

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Renée JULIEN

PREMIÈRE THÈSE

Influences du pH et de la concentration sur la radiolyse des solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 18 Novembre 1965 devant la Commission d'examen

MM. MAGAT — Président

BOUISSIERES, LEFORT — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546825_0012

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

BRELOT	T Analyse supérieure
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée
GRASSE	T Evolution des êtres organisés
PREVOST	T Chimie organique
WYART	T Minéralo & Cristallo
TEISSIER	T Zoologie
MANGENOT	T Biologie Végé. (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et Relativité
MONNIER	T Physiologie générale
PIVETEAU	T Paléontologie
ROCARD	T Physique ENS
CARTAN	T Mathématiques ENS
LAFFITE	T Chimie générale
N...	T Géométrie supérieure
COULOMB	T Physique du Globe
Melle COUSIN	T Biologie Animale SPCN
CHRETIEN	T Chimie minérale
BOCQUET	T Zoologie
KASTLER	T Physique ENS
EPHRUSSI	T Génétique
RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédiment (Orsay)
GAUTHERET	T Biologie végétale PCB
LUCAS R.	T Recherches Physiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire
ARNULF	T Optique appliquée
MORAND	T Physique Enseignement
SOLEILLET	T Physique PCB
FORTIER	T Mécanique Exp. des fluides
DRACH	T Zoologie
QUENEY	T Météorologie & dynamique atmosphérique
GALLIEN	T Embryologie
EICHORN	T Botanique
DE CUGNAC	T Biologie végétale SPCN
Melle CAUCHOIS	T Chimie Physique
THELLIER	T Physique du Globe
L'HERITIER	T Biologie générale Orsay
GRIVET	T Radioélectricité Orsay
PONCIN	T Mécanique générale
DU BREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres
QUELET	T Chimie Organique
CAGNIARD	T Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T Micropaléontologie
JUNG	T Géologie
TRILLAT	T Microscopie et Diffraction électronique

WIEMANN	T	Chimie organique & struc.
JACQUINOT	T	Spectrocospie et Physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théorie Physique
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie & Cristallo
J.P. MATHIEU	T	Physique Optique
COUTEAUX	T	Cytologie
MAY	T	Zoologie
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. & Intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Technique Aéronaut.)
NORMANT	T	Synthèse organique
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique ENS
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale appl.
MARECHAL	T	Optique théori. & appliq.
KIRRMANN	T	Théories chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Melle LE BRETON	T	Physio. de la nutrition
LELONG	T	Application de l'analyse à la géométrie
DEVILLIERS	T	Anatomie & Histo. comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique SPCN
GLANGEAUD	T	Géogra phys & géol.
DODEMENT	T	Mathématiques MGP
PISOT	T	Technique math de la physique
ROCH	T	Géologie
SCHATZMANN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Géologie générale
ZAMANSKY	T	Mathématiques générale
LENNUIER	T	Physique MGP
RIZET	T	Génétique Orsay
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématique MPC
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	électrotechnique générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
M.LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL PY	T	Biologievbégérale PCB
PANNETIER	T	Chimie générale
BRUN	T	Mécanique des fluides I
LEDERER	T	Chimie biologique (Orsay)
Mme DUBREIL	T	Mathématiques (agréga)

Mme LELONG	T Math II ENS
BELLAIR	T Géologie SPCN
COTTE	T Physique électricité
DUBOIS J.E	T Chimie organique
LAMOTTE	T Zoologie ENS
MICHEL A.	T Chimie minérale Orsay
OLMER	T énergétique générale
ROUAULT	T Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie physique
BROSSEL	T Physique atomique
BUSER	T Physiologie comparée
CAMUS	T Physio végé.
CASTAING	T Physique II thermo (Orsay)
CURIEN	T Minéralo. & cristal.
MOYSE	T Physio. végé. (Orsay)
Mme CHARNIAUX-COTTON	T Evolution des êtres organisés
POSSOMPES	T Zoologie
PULLMANN	T Chimie quantique
TEILLAC	T Physique nuc. et radioactivité (Orsay)
TONNELAT	T Bio. physico. chimique (Orsay)
VILLE	T Econométrie
WILLEMART	T Chimie PCB
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches physiques
GUINOCHET	T Biologie végé. SPCN (Orsay)
ROLLET	T Chimie minérale
Mle JOSIEN	T Chimie SPCN
CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T Electronique Orsay
CHAPELLE	T Physique I (Orsay)
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay)
DENY	T Mathématique géné. (Orsay)
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides
LUCAS	T Géologie
ALLARD	T Chimie physique
BERTHELOT	T Physique des particules fondamentales (Orsay)
BRICARD	T Météor. et physique de l'atmosphère
Mme ALBE FESSARD	T Psychophysiologie
FRIEDEL	T Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T Etudes des moléculaires complexes
LENDER	T Biologie animale SPCN (Orsay)
MAGAT	T Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T Electrochimie
MONOD	T Chimie du métabolisme
BENOIT	T Physiologie animale (Orsay)
DE POSEEL	T Analyse numérique
CHARLOT	T Chimie analytique
LEMEE	T Ecologie végétale (Orsay)
GUERIN	T Chimie MPC (Orsay)
CHATELET	T Chimie PCB
JEAN	T Physiologie nucléaire (Orsay)
MATTLER	T Physique SPCN

BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique Orsay)
BOUISSIERES	T	Radiochimie
Mme COUTURE	T	Thermo et mécanique physique
ELLEMBERGER	T	Géologie des grandes régions du globe (Orsay)
FRANC	T	Biologie animale PCB
SCHNELL		Botanique tropicale
STLKOWSKI	T	Physiologie végétale
ACHER	T	Chimie biologiques
BAUDOIN	T	Biologie animale PCB
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT		Géophysique ionosphère
BOUREAU	T	Botanique
CURIE D.		Physique MGP
DURAND DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie organique Orsay
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des probabilités
CAILLEUX	T	Géologie SPCN
MAGNAN		Physique électricité
DAUDEL	T	Mécani. ondulatoire appliquée à la chimie thérique et à la physique nucléaire
Mle FOURCROY		Biologie végétale SPCN
Mme CHOQUET BRUHAT		Mécanique analytique et mécanique céleste
Mle VEIL	T	Physiologie générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécanique physique et expérimentale
LACOMBE	T	Métallurgie des métaux nucléaires Orsay
BROCHARD	T	Physique PCB Orsay
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Math I (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie physique et géo dynamique
COMOLET		Mécanique des fluides
CORABOEUF	T	Physiologie animale (Orsay)
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie animale PCB
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay)
MALGRANGE	T	Technique mathé. de la physique(Orsay)
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminines
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste
ABELES		Physique SPCN
AMAT	T	Physique PCB
AUBOIN	T	Géologie
Mme BENOIT-GUEUTAL	T	Physique nucléaire et radio activité (Orsay)

BOUGIS		Biologie marine Villefranche/mer
BRUHAT	T	Mathématiques MPC
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay)
CHABRAL	T	Physique MGP (Orsay)
DEHEUVELS	T	Mathématiques propéd.
D'ESPAGNAT	T	Physique théorique (Orsay)
FURON	T	Géologie SPCN
Mme GANS	T	Génétique
GENEVES		Biologie végétale PCB
GUILBERT		Physique CUS Orléans
HUPE	T	Pétrographie
HOLLANDE	T	Biologie générale
LIONS	T	Analyse numérique
MAITTE	T	Chimie PCB
MEYER		Physique propédeut.
NICOLAS		Géologie appliquée
PANICEL		Biologie générale
RAVIER		Pétrographie
ROSEAU	T	Mécanique théorique des fluides
ROUBINE		Electronique
SILBER	T	Chimie PCB
UEBERSFELD	T	Electronique
YVON	T	Théories physiques
HERVE	T	Mathématiques
NERON	T	Mathématiques MPC (Orsay)
Mme PECKER WIMEL	T	Astrophysique
BALKANSKY		Physique MPC
LE CORRE	T	Electricité
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay)
GOURDIN		Physique théorique (Orsay) des hautes énergies
LEHMANN	T	Physique exp. des hautes énergies
NATAF	T	Physique nucléaire et radioact. (Orsay)
ECHALIER		Biologie animale PCB
BARRAUD		Physiologie cellulaire
LIORET		Physiologie végérale (Orsay)
DARS		Géologie structurale& géol. appl.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation)
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle
BLAQUIERE		Electronique (Orsay)
ARNOUS	T	Physique théorique
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans)
MALLIAVIN	T	Mathématiques proé. (Orsay)
GAUDEMER		Chimie proé.
PEREZ Y JORBA		Physique Exp. des hautes énergies (Orsay)
DAVID	T	Chimie (agrégation Orsay)
BROUSSE	T	Mécanique théorique
ROSCH	T	Astronomie
GUY	T	Physique expérimentale
LAZARD		Mathématiques MPC
MOREL Pierre		Physique MPC
ARSAC		Programmation
LEFEBVRE		CChimie MPC

CHAPEVILLE	Biochimie
BENOIT	Physique CPEM
RIO	Chimie CPEM
JAUZEIN	Géologie ENS
PREVOST G.	BV CPEM
FAVARD P.	BA CPEM
VILKAS	Chimie CPEM
Mle FICINI	Chimie CPEM
LEQUEUX	Astronomie
COHEN TANNOUDJI	Physique MPC
TAVERNIER	Physique CPEM
Mme ROIZEN	Physique CPEM
DURAND M.	BA SPCM
PASCAUD	Physiologie
Mme PETIT	BA CPEN
BROUSSE	Géologie (Orsay)
CAGNIAC	Physique agrégation (Orsay)
LEBERRE	Zoologie (Orsay)
SCHEFFER	Microbiologie (Orsay)
de GENNES	Physique des solides (Orsay)
RIOU	Physique nucléaire exp. (Orsay)
CLAUSER	Chimie biologique (Orsay)
CHEVALIER	Physiologie animale (Orsay)
JANCOVICI	Physique atomique (Orsay)
FALK-VAIRANT	Physique nucléaire (Orsay)
FETIZON	Chimie propé. (Orsay)
CERF	Mathématiques (Orsay)
LEFORT	Chimie nucléaire (Orsay)
LURCAT	Physique
RICAUDY	Chimie S.P.C.N.
SIGWALT	idem
FOURNET	Electricité générale
COLLONGUES	Chimie C.P.E.N.
DUBERT	Biochimie
LAVOREL	Biologie physico chimique
MOREL F.	Physiologie comparée
TALBOT	Génétique chimique
Mme NOUGAREDE	Botanique
FRANCOIS	Zoologie
IVANOFF	Océanographie physique
CADIOT	Chimie organique
BARUCH	Physique propédeutique
NOZIERES	Physique générale
BOK	Physique propédeutique
SLONIMSKI	Génétique

LE SECRETAIRE GENERAL..... R. POULLAIN

REMERCIEMENTS

Qu'il me soit autorisé de remercier ici tous ceux qui ont permis l'élaboration de cette thèse et m'ont aidée et soutenue au cours de ces recherches.

Tout d'abord, je tiens à assurer de ma respectueuse gratitude Monsieur HAISSINSKY qui, après mon admission au Centre National de la Recherche Scientifique, a bien voulu m'accueillir à l'Institut du Radium, m'offrant ainsi toutes possibilités d'entreprendre ce travail.

J'exprime le témoignage de ma très sincère et profonde reconnaissance à Monsieur PUCHEAULT qui m'a initiée aux problèmes de la chimie des radiations et a dirigé ces recherches avec un intérêt constant et amical.

Je tiens à remercier Mademoiselle FERRADINI dont les conseils et l'expérience m'ont été précieux pour mener à bien cette étude.

Mes travaux ont été principalement effectués au Laboratoire de Synthèse Atomique et d'Optique Protonique d'Ivry et je prie Monsieur le Professeur MAGNAN de bien vouloir accepter tous mes remerciements pour son aimable accueil ; je ne saurais oublier tous mes camarades du Laboratoire qui, à des titres divers, m'ont aidée dans cette tâche.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur MAGAT, Monsieur le Professeur BOUISSIERES et Monsieur le Professeur LEFORT de la bienveillance et de l'honneur qu'ils m'ont faits en acceptant de constituer mon jury.

I - INTRODUCTION

L'étude des transformations chimiques de solutés oxydants ou réducteurs, provoquées par les produits de la radiolyse de l'eau, peut encore actuellement, dans certains cas, apporter des renseignements utiles à la compréhension de l'action primaire des rayonnements ionisants sur l'eau. Dans ce but, notre choix s'est fixé sur l'étude des radiolyses de solutions aqueuses d'hypochlorite. Ce dérivé du chlore correspond à la valence + 1 et fait partie de la série des anions oxygénés (chlorite, chlorate, perchlorate) de cet halogène qui présente encore deux autres composés oxydés (bioxyde et hexoxyde de chlore, ClO_2 et Cl_2O_6) et un composé réduit (chlorure, Cl^-). Ces produits sont chimiquement assez bien connus et la raison essentielle de notre choix fut la stabilité des ions ClO^- en milieu neutre et surtout en milieu alcalin.

Si les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau par les rayons γ sont actuellement bien déterminées pour les milieux acides (1) (2), il n'en est pas de même pour les solutions de pH plus élevés. Or, pour interpréter nos résultats expérimentaux, il nous sera nécessaire de choisir entre les valeurs proposées actuellement pour le milieu neutre. Il nous semble donc utile d'évoquer, dans cette introduction, les problèmes qui ont surgi lors des diverses déterminations et d'exposer ainsi les raisons de ce choix. Par ailleurs, cette interprétation nous conduira à certaines options concernant les phénomènes primaires de la radiolyse de l'eau en milieu alcalin et leurs répercussions quantitatives sur divers solutés.

A - RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES EN MILIEU NEUTRE

La théorie des radicaux libres (3) et produits moléculaires formés dans l'irradiation de l'eau, théorie exposée dans son ensemble par Allen en 1954 (1), permit de mieux comprendre l'hypothèse de l'effet indirect et les propriétés particulières de "l'eau activée" (4) sur les solutés ; cet effet fut attribué aux radicaux libres et produits moléculaires résultant de la décomposition des molécules d'eau : H et OH, H_2 et H_2O_2. Il semblait, jusqu'à ces dernières années, que ces entités radiolytiques formées dans les grappes, c'est-à-dire dans des régions de haute densité d'ionisation dispersées le long des trajectoires d'électrons, fussent les seules à diffuser dans l'ensemble de la solution et à réagir avec les molécules présentes du soluté. Cette théorie fit faire de grands progrès à la chimie des radiations et permit notamment d'interpréter les résultats obtenus dans l'irradiation de solutions acides de nombreux composés minéraux et organiques. Cependant

elle s'avère aujourd'hui insuffisante pour expliquer les phénomènes observés en milieu neutre. Plus précisément, il est maintenant bien établi que les espèces réductrices, représentées jusqu'ici comme atomes H, peuvent être dans ce cas, sous une forme différente qui prédomine alors

1) Mise en évidence de l'électron hydraté

En 1959, Barr et Allen (5) irradièrent des solutions d'eau oxygénée en présence d'hydrogène et d'oxygène en proportions variables ; ils constatèrent ainsi que les entités réductrices formées directement par la radiolyse de l'eau et réagissant à des vitesses comparables avec O_2 et H_2O_2 devaient être différentes des atomes H résultant de la réaction

$$H_2 + OH \longrightarrow H + H_2O$$

puisque ceux-ci réagissaient rapidement avec O_2 et beaucoup plus lentement avec H_2O_2. Ils en conclurent à l'existence, dans l'eau neutre, de deux formes réductrices, l'une basique, l'autre acide

Allen et Schwarz (6) confirmèrent cette idée en supposant que ces deux formes correspondaient à une dissociation de l atome H selon :

$$e^- \underset{H^+}{\rightleftharpoons} H \qquad H \underset{H^+}{\rightleftharpoons} H_2^+$$

La forme acide H réagirait plus lentement avec H_2O_2 ce qui expliquerait la stabilité relativement plus grande de H_2O_2 en milieu acide

Irradiant des composés organiques chlorés, en particulier l'acide monochloracétique, en solutions désaérées, à des concentrations et pH variables, Hayon et Allen (7) montrèrent que la forme prédominante en milieu acide réagissait sur le soluté en donnant des molécules H_2 tandis que la forme prédominante en milieu neutre réagissait en donnant des chlorures

Czapski et Schwarz (8), étudiant la variation du rapport des constantes de vitesse de certaines réactions en fonction de la force ionique du milieu, démontrèrent que la forme prédominante en milieu neutre était bien e^-_{aq} : selon la théorie de Debye et d'après le modèle de Bronsted, ils conclurent en effet que l espèce réductrice qui réagit avec O_2, H_2O_2, H_3O^+ et NO_2 porte une charge négative

Peu après, l'existence de e^-_{aq} fut prouvée plus directement grâce à la technique de la radiolyse pulsée de l'eau neutre désaérée (9-10) ; sa durée de vie, de l'ordre de 10^{-8} sec, est suffisante pour que, avec l'intensité utilisée, l'état stationnaire soit assez élevé pour permettre l'observation de son spectre d'absorption. Ce spectre a été ainsi reconnu semblable à celui de l électron solvaté dans l'ammoniac liquide ; il présente une large bande dans le visible avec un maximum à 7 200 A (11-12)

Il n'y a aujourd'hui plus aucun doute sur la présence, en milieu neutre, des espèces réductrices sous forme de e^-_{aq}. Ces électrons proviennent directement de la solvatation, après thermalisation, des électrons formés le long des trajectoires des particules ionisantes.

2) Mise en évidence de H^{α} résiduel

Cependant, si la majeure partie des espèces réductrices formées, en milieu neutre, par la radiolyse de l'eau, est composée d'électrons hydratés, des atomes H sous forme "acide" sont aussi présents. Les expériences sur l'acide monochloracétique apportèrent une preuve de leur existence, indiquant une valeur de leur rendement d'environ 0,54 en bon accord avec celle obtenue auparavant par Allan et Scholes (13) par irradiation de solutions d'alcool isopropylique et d'acétone.

De nombreuses expériences ont, depuis lors, confirmé l'existence, en milieu neutre, de radicaux réducteurs différents de l'électron hydraté et désignés comme H^{α} résiduels quelque soit la forme exacte qu'on peut leur attribuer. Comme les précédentes elles sont basées essentiellement sur une différence de comportement vis à-vis des produits organiques entre les électrons hydratés et les atomes H, ces derniers pouvant donner lieu à une déshydrogénation

$$RH_2 + H \longrightarrow H_2 + RH$$

Dans ces conditions, l'addition de capteurs d'électrons amène le rendement d'hydrogène à une valeur nettement supérieure au rendement moléculaire puisque l'on a $G(H_2) = G_{H_2} + G_H$. L'addition supplémentaire d'autres capteurs d'atomes H abaisse ce rendement à $G_{H_2} = 0,45$.

Les valeurs de $G(H_2)$ trouvées par irradiation de solutions de divers produits organiques, en absence de tout autre capteur, sont très variables selon les systèmes étudiés et les auteurs, allant de 1,45 à environ 3. Poussant particulièrement les techniques de purification et de désaération, Baxendale et Dixon (14) obtinrent par irradiation de solutions neutres de méthanol un rendement de formation d'hydrogène de 3,15. On pense actuellement que cette valeur correspond à la somme $G_{H_2} + G_H + G_{e_{aq}}$ puisque l'on peut admettre, avec Hayon (15), que si e^-_{aq} ne peut déshydrogéner le soluté organique, il peut, en absence de tout capteur d'électrons qui peut être le soluté lui-même, les impuretés de l'eau ou les produits de la radiolyse, se transformer lentement, par hydrolyse, en atome H :

$$e^-_{aq} + H_2O \longrightarrow H + OH^-$$

Ajoutant alors des cations capteurs d'électrons qui, en milieu acide, n'ont aucun effet, soit Pb^{++}, Cd^{++}, Zn^{++}, Baxendale et Dixon ont constaté que ($G(H_2)$ était diminué à environ 1 tandis que d'autres ions oxydants, Ag^+, Cu^{++}, Fe^{++}, aussi bons capteurs de e^-_{aq} que de H, abaissaient ce même rendement à la valeur du rendement moléculaire tant en milieu acide qu'en milieu neutre. D'autres auteurs utilisant l'acétone (16 - 17 - 18) comme capteur d'électrons trouvèrent une valeur de $G(H_2)$ d'environ 1 alors qu'en présence de ferricyanure (16) $G(H_2) = 0,45$.

Des expériences de cet ordre confirment le fait qu'en milieu neutre des atomes H se forment indépendamment dans la radiolyse de l'eau avec un rendement d'environ $0,5 \pm 0,1$. L'origine de cet H^{α} résiduel est actuellement controversée : s'il est généralement admis qu'elle est différente de celle de l'atome H produit en milieu acide dans l'ensemble de la solution par la réaction rapide :

$$e^-_{aq} + H_3O^+ \longrightarrow H + H_2O \quad (k=2,3.10^{10} M^{-1} sec^{-1}) \qquad (10)$$

on peut envisager qu'en milieu neutre cette réaction se produise dans les grappes sur H_3O^+ provenant de la réaction ion-molécule :

$$H_2O^+ + H_2O \longrightarrow OH + H_3O^+$$

Les auteurs pensent plus généralement (18-19-20) qu'une molécule d'eau excitée pourrait être le précurseur de cet atome d'hydrogène:

$$H_2O^* \longrightarrow H + OH$$

H_2O^* pouvant résulter d'une excitation directe par le rayonnement ou d'une recombinaison ionique (21).

3) Valeur des rendements primaires

Les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau en milieu neutre peuvent être déterminées à partir des rendements de formation et de destruction de l'eau oxygénée dans diverses conditions.

Par irradiation d'eau pure en présence d'oxygène et d'hydrogène, Hochanadel (22) obtint un rendement à l'origine $G_i(H_2O_2) = 3,25$ indépendant, dans un large domaine, de la concentration des gaz. Le mécanisme de cette formation d'eau oxygénée peut être exprimé ainsi :

$$H + O_2 \longrightarrow HO_2 \longrightarrow O_2^- + H^+ \qquad 1$$

$$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^- \qquad 2$$

$$O_2^- + O_2^- \xrightarrow{2\,H_2O} H_2O_2 + O_2 + 2\,OH^- \qquad 3$$

$$OH + H_2 \longrightarrow H + H_2O \qquad 4$$

ce qui conduit à l'équation :

$$G_i(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{G_H}{2} + \frac{G_{e\bar{a}q}}{2} + \frac{G_{OH}}{2} = 3,25 \qquad (I)$$

Irradiant une solution désaérée d'eau oxygénée, le même auteur trouvait un rendement de destruction qui, à l'origine était égal à 3,65. Cette valeur a été récemment confirmée par Hayon (20)). Nous avons vu plus haut que la réaction $H + H_2O_2$ était lente ($k = 4,10^7\ M^{-1}\ sec^{-1}$) (22 bis) par rapport à la réaction 1 ($k_1 = 2.10^{10}\ M^{-1}\ sec^{-1}$) (23) et tant que l'oxygène ne s'est pas formé en quantité suffisante (réaction 3) pour réagir aussi selon 2, nous pouvons écrire le mécanisme de la destruction de H_2O_2 en remplaçant les réactions 2 et 4 par les suivantes :

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow OH + OH^- \qquad 5$$

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O \qquad 6$$

D'où :

$$G_i(-H_2O_2) = \frac{G_{OH}}{2} + \frac{3}{2} G_{e^-_{aq}} - \frac{G_H}{2} - G_{H_2O_2} = 3,65 \qquad (II)$$

Par irradiation d'eau pure en présence d'oxygène et d'ions halogènes, l'hydrogène moléculaire est alors protégé par ces ions de l'attaque des radicaux OH (réaction 4)). Les atomes d'halogène formés, par exemple : $Cl^- + OH \longrightarrow Cl + OH^-$ réagiront avec H_2O_2 selon :

$$Cl + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + Cl^- + H^+$$

Le mécanisme de formation de H_2O_2 est ici constitué par les réactions 1, 2, 3 et 6 puisque l'oxygène est en concentration suffisante. Le rendement obtenu par extrapolation de la concentration en halogènes a été trouvé égal à environ 0,95 par Allen et Holroyd (24) pour Br^-, par A.M. Koulkès (25) pour Cl^-, par Jové et Pucheault (26) pour I^-. On a donc :

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{G_H}{2} + \frac{G_{e\bar{a}q}}{2} - \frac{G_{OH}}{2} = 0,95 \qquad (III)$$

Le rendement en hydrogène formé dans la radiolyse de nombreux systèmes a été trouvé égal au rendement moléculaire, soit 0,45. D'après l'équation du bilan : $2G_{H_2O_2} + G_{OH} = G_H + G_{e\bar{a}q} + 2G_{H_2}$, ce rendement peut être exprimé ainsi :

$$G(H_2) = G_{H_2} = G_{H_2O_2} + \frac{G_{OH}}{2} - \frac{G_H}{2} - \frac{G_{e\bar{a}q}}{2} = 0,45 \qquad (IV)$$

Des quatre équations I, II, III, IV, nous pouvons déduire la valeur des quatre rendements inconnus, soit :

$$\left.\begin{array}{ll} G_{OH} = 2,3 & G_{e_{aq}^-} = 2,3 \\ G_{H_2O_2} = 0,7 & G_H = 0,5 \end{array}\right\} \quad G_{red} = 2,8$$

avec $G_{H_2} = 0,45$ et $G_{-H_2O} = 3,7$

Ces valeurs ont longtemps été admises et ont permis d'interpréter différents systèmes (27-28-29-30)

4) Valeur de G_{red}

Cependant des contradictions sont apparues en ce qui concerne principalement le rendement des espèces réductrices. Certaines expériences ont conduit les auteurs à indiquer un rendement en électrons hydratés plus élevé, de l'ordre de 2,8, qui, ajouté à $G_H^{\alpha} = 0,5$, donne un G_{red} de 3,3. Pour maintenir exacte l'équation du bilan, les auteurs ont soit supposé que G_{OH} est augmenté d'autant, soit fait appel à une entité oxydante supplémentaire, l'atome O par exemple (23). Ces résultats étant en désaccord avec les précédents, nous allons maintenant les examiner.

Bien que nombreux, ces cas présentent pour la plupart la particularité suivante : la concentration du soluté capteur d'électrons, utilisée précisément pour déterminer $G_{e_{aq}^-}$, est élevée et il intervient alors un phénomène de capture dans les grappes ou du moins dans les zones de première expansion de celles-ci. Un mode de capture dans les grappes avait déjà été invoqué pour interpréter les diminutions observées dans les rendements de formation d'eau oxygénée ou d'hydrogène : un soluté, en concentration élevée, peut, par l'attaque des parents des produits moléculaires empêcher les réactions biradicalaires :

$$OH + OH \longrightarrow H_2O_2$$

$$H + H \longrightarrow H_2$$

ou plutôt, comme on le pense maintenant, pour cette dernière

$$e_{aq}^- + e_{aq}^- \xrightarrow{2\,H_2O} H_2 + 2\,OH^-$$

On sait que, dans les grappes, les entités réductrices et oxydantes peuvent aussi réagir entre elles pour redonner de l'eau par une réaction de retour telle que, par exemple :

$$e_{aq}^- + OH \longrightarrow OH^-$$

Quand on augmente la concentration d'un soluté capteur soit de e_{aq}^-, soit de OH, cette capture a lieu aux dépens de la réaction de retour

et le rendement mesuré de e^-_{aq} ou OH est augmenté d'autant. Hayon (31) a montré que, dans les cas précédents où G_{red} mesuré semble supérieur à 2,8, il pouvait s'agir de ce phénomène. Cet auteur porte sur une même courbe en fonction de -log C, les valeurs élevées de G_{red} obtenues dans l irradiation de l acide monochloracétique (7), du 2-propanol en présence de N_2O (32), de l'oxyde nitrique (33) et de solutions acides à différents pH, et normalise ces valeurs en fonction des vitesses de réaction des différents composés. Une plus récente publication du même auteur (34)montre de toute évidence, l'influence de la concentration des solutés capteurs d'électrons (NO_3^- - N_2O - H^+) et des solutés capteurs de radicaux OH (I^-, Tl^{+}) sur l'augmentation de la valeur des rendements G_{red} et G_{OH}. Etant données les différences des constantes de vitesse de la réaction soluté-radical, Hayon précise l'importance du produit $k_{RS}C_S$ et détermine pour celui-ci une valeur limite $k_{RS}C_S \leqslant 10^7 sec^{-1}$ au-dessous de laquelle une solution peut être considérée comme diluée, le soluté n'ayant aucune influence sur les valeurs des rendements radicalaires. Il indique pour celles-ci : $G_{OH} = 2,25$, $Ge^-_{aq} = 2,30$ et $G_H = 0,55$ (G_H est toujours indépendant de la concentration du soluté). A ses résultats sont adjoints ceux déjà cités (7-32-33), ceux de Dainton et Peterson (35-36), ceux de Hochanadel (22). Nous pouvons y ajouter quelques autres travaux récents où le capteur d électrons est N_2O (19-37-38-39-40-41) ou NO_3^- (41-42). Pour certaines de ces expériences où les données nécessaires nous étaient connues, nous avons porté sur le tableau suivant, outre le produit $k_{RS}C_S$, la valeur expérimentale de G_{red} corrigée des compétitions dans les grappes avec la réaction biradicalaire et avec la réaction de retour et la valeur théorique basée sur la normalisation de Hayon

C_S	$k_{RS}C_S$	G_{red} corrigé	G_{red} théorique	Références
N_2O $10^{-2}M$	$9.10^7 sec^{-1}$	3,3	3,2	19
NO_3^- $10^{-3}M$	$1,1.10^7 sec^{-1}$	3,01	2,9	41*
$10^{-3}M$	-	2,89	-	42*
$10^{-2}M$	$1,1.10^8 sec^{-1}$	3,20	3,25	41*
$10^{-2}M$		3,1	-	42*
$10^{-1}M$	$1,1.10^9 sec^{-1}$	3,4	3,5	42*

* la correction $2\angle G_{H_2}$ a été effectuée d après les résultats de Mahlman (43).

L accord entre les valeurs expérimentales et théoriques est bon, ce qui justifie l'hypothèse présentée plus haut

En conclusion, nous pensons, avec Hayon, que les valeurs élevées de $G_{e^-_{aq}}$ et G_{OH} trouvées par différents auteurs sont une conséquence du phénomène de l'attaque des électrons hydratés ou des radicaux OH par le soluté dans les stades primaires de la radiolyse ; ceci se traduit par des variations de $G_{e^-_{aq}}$ et G_{OH} qui sont fonctions de la concentration et de la réactivité de ce soluté. Aux grandes dilutions, ces valeurs des rendements radicalaires confirment celles que nous avons déterminées plus haut.

Cependant les résultats d'un travail de Czapski et Allen (44) semblent ne pas entrer dans ce cas. Irradiant des solutions d'eau oxygénée en présence d'oxygène en concentration variable et d'ions Br^-, les auteurs établirent une compétition entre les réactions 2 et 5 dans le mécanisme ci-dessous :

$$H + + O_2 \longrightarrow HO_2 \longrightarrow H^+ + O_2^- \qquad 1$$

$$e^-_{aq} + O_2 \longrightarrow O_2^- \qquad 2$$

$$O_2^- + O_2 \xrightarrow{-2\,H_2O} H_2O_2 + O_2 + 2OH^- \qquad 3$$

$$e^-_{aq} + H_2O_2 \longrightarrow OH + OH^- \qquad 5$$

$$OH + H_2O_2 \longrightarrow HO_2 + H_2O \qquad 6$$

le rendement de formation d'eau oxygénée est alors :

$$G(H_2O_2) = G_o - 2\,G_{e^-_{aq}} \frac{1}{1 + \frac{k_2(O_2)}{k_5(H_2O_2)}} \qquad (V)$$

G_o étant le rendement de formation d'eau oxygénée dans l'eau pure en présence d'oxygène (équation III). L'équation V peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{G_o - G(H_2O_2)} = \frac{1}{2G_{e^-_{aq}}} + \frac{1}{2\,G_{e^-_{aq}}} \frac{k_2(O_2)}{k_5\,(H_2O_2)}$$

Portant les valeurs du premier membre, obtenues expérimentalement, en fonction du rapport $\frac{(O_2)}{(H_2O_2)}$, les auteurs obtinrent une droite qui coupait l'axe des ordonnées à une valeur qui représentait $\frac{1}{2\,G_{e^-_{aq}}}$, d'où $G_{e^-_{aq}} = 2,85 \pm 0,15$

Il ne semble pas que, pour ce cas, on puisse penser à une influence de la concentration tant de l'eau oxygénée que de l'oxygène : le produit $k_{RS}C_S$ que nous avons évalué pour les points proches de l'ordonnée excède de peu la valeur de $10^7\,sec^{-1}$. Peut-être

alors peut-on envisager le rôle de l'oxygène tel que l'a défini Hayon (15). Celui-ci suggère qu'en présence d'oxygène, les atomes H seraient transformés en e^-_{aq}. Pour la disparition de l'eau oxygénée en solution désaérée, l'auteur examine deux modes de décomposition : l'un envisage la présence d'atomes H, donc la réaction $H + O_2 \longrightarrow HO_2$ et un rendement de disparition de H_2O_2

$$G_i\ (-H_2O_2) = \frac{G_{OH}}{2} + \frac{2}{2} G_{e^-_{aq}} - \frac{G_H}{2} - G_{H_2O_2} = 3,67$$

l'autre ne suppose que la présence de e^-_{aq} ($G_{e^-_{aq}} = 2,85$), donc un rendement :

$$G_i\ (-H_2O_2) = \frac{G_{OH}}{2} + \frac{3}{2} G_{e^-_{aq}} - G_{H_2O_2} = 4,77$$

Il en résulte deux courbes théoriques (20) lorsque la dose augmente et que s'établit la compétition entre les réactions 2 et 5. Expérimentalement, Hayon trouve le passage de la première à la seconde courbe quand la concentration en oxygène atteint une certaine valeur (55 ± 5.10^{-6}M). Selon cet auteur, l'oxygène pourrait alors, par un mécanisme de transfert d'électrons, conduire à la formation de e^-_{aq} au lieu d'un atome H à partir du précurseur de celui-ci qui serait une molécule d'eau excitée, soit :

$$H_2O^* + O_2 \longrightarrow H_2O^{+}{}^{+} + (O_2,\ e^-_{aq})$$

ou : $$H_2O^* \xrightarrow[H_2O]{O_2} H_2O + e^-_{aq}$$

Bien que cette interprétation du rôle de l'oxygène soit critiquée (45), cette hypothèse permettrait d'expliquer les résultats de Czapski et Allen.

De toute façon, les expériences sur l'eau oxygénée ne sont pas entièrement compréhensibles ; en particulier le mécanisme proposé n'indique pas une influence de l'intensité sur la valeur de la concentration limite de l'eau oxygénée correspondant aux paliers tant de décomposition que de formation. Cette influence avait été expliquée (46-25) par la réaction :

$$HO_2 + H_2O_2 \longrightarrow OH + H_2O + O_2$$

Cette réaction, bien que lente, associée à la réaction 5 provoque une chaine de destruction de H_2O_2, augmentant le rendement $G(-H_2O_2)$. Elle pourrait expliquer la valeur élevée de $G_{e^-_{aq}}$; en effet, on peut calculer (47) qu'il suffirait de lui supposer une constante de vitesse faible, de l'ordre de 4.10^2 M^{-1} sec^{-1} pour abaisser $G_{e^-_{aq}}$ à 2,3.

En dehors de ces expériences, nous pouvons dire que l'ensemble de tous les autres résultats conduit à admettre, pour les rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau en milieu neutre, les valeurs approximatives suivantes, que nous adopterons par la suite :

$G_{OH} = 2,3$ $\qquad$ $G_{red} = 2,8$

$G_{H_2O_2} = 0,7$ $\qquad$ $G_{H_2} = 0,45$

$G_{-H_2O} = 3,7$

B - RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES EN MILIEU ALCALIN.

Nous venons de voir que, malgré un nombre important d'expériences, la détermination des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau en milieu neutre présentait encore des difficultés. Pour le milieu alcalin, la situation semble encore plus compliquée d'autant que, par suite de l'instabilité de nombreux solutés en ce milieu, les expériences sont plus rares

A priori, on peut penser que les ions OH^- interviennent sur la valeur des rendements radicalaires et moléculaires en milieu alcalin. En effet, pour des concentrations supérieures à $10^{-4}M$, $10^{-3}M$ (pH $\tilde{}$ 10,11), il semble qu'ils puissent agir dans les grappes d'ionisation en donnant des réactions susceptibles de modifier ces rendements ; on peut envisager (25) la réaction suivante

$$OH + OH^- \longrightarrow O^- + H_2O$$

L'intervention de cette réaction provoquerait une diminution du rendement d'eau oxygénée si l'on suppose que les ions O^- sont moins capables de se dimériser que les radicaux OH. En dehors de cette diminution, on pourrait penser avec Hayon (48) que cette réaction entrerait en compétition locale avec la réaction de retour et donc augmenterait le rendement de décomposition de l'eau. Ici pourtant une difficulté se présente : la vitesse de la réaction :

$$O^- + e^-_{aq} \longrightarrow 2\ OH^- \quad (k = 2,1.10^{10} M^{-1} sec^{-1}) \qquad (49)$$

est du même ordre de grandeur que celle de la réaction de retour

$$OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^- \quad (k = 3.10^{10} M^{-1} sec^{-1}) \qquad (10)$$

Mais notons qu'il n'est pas légitime de raisonner en cinétique homogène, l'existence de la réaction OH + OH^- pouvant perturber la distribution. Ainsi, seule l'expérience pourra nous indiquer si par rapport au milieu neutre, il y a ou non modification du rendement de décomposition de l'eau. Malheureusement les deux groupes

de valeurs qu'on peut distinguer dans la littérature ne sont pas en accord sur ce sujet ; l'un indique que G_{-H_2O} est plus élevé en milieu alcalin qu'en milieu neutre, l'autre qu'il reste constant dans ces domaines de pH.

1) Premier groupe

Dans ce groupe, les plus récentes valeurs ont été proposées par Hayon (48) pour interpréter les résultats des radiolyses de différents solutés : nitrate + formiate, ferricyanure + formiate + oxygène, ferricyanure + ethanol + oxygène. Cet auteur trouve, à partir de pH=12, une augmentation des rendements radicalaires et une diminution de $G_{H_2O_2}$ tandis que le rendement moléculaire d hydrogène reste sensiblement constant. Pour pH = 12,9, il propose les valeurs suivantes :

$$G_{red} = 3,1 \qquad G_{H_2} = 0,43$$

$$G_{OH} = 2,7 \qquad G_{H_2O_2} = 0,6$$

$$G_{-H_2O} = 3,95$$

Certains résultats peuvent être rattachés à ce groupe : par exemple, la formation d'eau oxygénée dans des solutions d'iodure, à pH = 12,8, trouvée par Jové et Pucheault (26) égale à

$$G(H_2O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{G_H - G_{OH}}{2} = 0,72$$

D'autres auteurs (40-50) obtiennent des valeurs de rendements radicalaires nettement plus élevées que celles indiquées ci-dessus. Mais, comme dans les cas que nous avons vus pour le milieu neutre, les concentrations utilisées des solutés sont fortes et le produit $k_{RS}C_S$ est alors supérieur à 10^7 sec^{-1} ce qui conduit à un empêchement supplémentaire de la réaction de retour Ainsi, par irradiation de solutions de ferricyanure + N_2O, Dainton et Watt (40) obtiennent, pour pH = 12,8, un rendement $G(N_2)=G_{red}=3,55\pm0,15$; si l'on tient de la capture, dans les grappes, des électrons hydratés par N_2O en concentration $1,6.10^{-2}M$, et de celle des radicaux OH par OH^- en concentration $10^{-1}M$, la valeur correspondante de G_{red} sur la courbe normalisée de Hayon est de $3,45 \pm 0,1$, en assez bon accord avec la valeur expérimentale.

Enfin, une autre série de valeurs avait été proposée par Haïssinsky dans son étude de la radiolyse de Te^{IV} (51) et dans celle de la radiolyse de Pt^{II} (52) indiquant, pour pH = 13,1, un rendement en radicaux OH de 3,15 supérieur à $G_{red} = 2,75$. Cependant, dans une publication plus récente (53), cet auteur semble mainte-

nant rattacher ses valeurs à celles de ce premier groupe supposant, pour les systèmes étudiés Te^{IV}, Pt^{II}, P^{III} l'intervention d'une réaction inverse des électrons hydratés sur une valence intermédiaire du soluté.

2) Deuxième groupe

Etudiant la radiolyse des solutions d'hypobromite de pH = 12 à 14, Cheek et Linnenbom (54) ont interprété, selon les expressions suivantes, les rendements des différents produits formés :

$$G(BrO_3^-) = \frac{G_{red} + G_{OH}}{4}$$

$$G(Br^-) = G_{red} + G_{H_2O_2}$$

$$G(O_2) = G_{H_2O_2}$$

$$G(H_2) = G_{H_2}$$

Des valeurs qu'ils obtiennent en extrapolant les résultats pour les faibles concentrations de BrO^-, ils déduisent :

$G_{red} = 2,8$ $\qquad$ $G_{H_2O_2} = 0,84$

$G_{OH} = 2,1$ $\qquad$ $G_{H_2} = 0,45$

$$G_{-H_2O} = 3,7$$

On voit que ces valeurs sont approximativement celles du milieu neutre et les auteurs concluent que, de pH = 4 à pH = 14, les rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau sont constants.

D'autres résultats semblent être en faveur de ce groupe de valeurs : irradiation de persulfate (55) où la somme $G_{red} + G_{OH}$ est d'environ 5,1 en milieu alcalin, irradiation de solutions alcalines de composés organiques tels que l'oxalate ou l'ethanol (56). etc...

En conclusion, il semble que l'existence de ces deux groupes de valeurs soit une réalité qui correspond à la manifestation d'un phénomène encore inconnu. Des expériences préliminaires sur la radiolyse des solutions aqueuses d'hypochlorite nous ayant indiqué des valeurs de rendement sensiblement du même ordre en milieu neutre et en milieu alcalin, nous avons entrepris une étude systématique afin d'essayer de comprendre la nature de ce phénomène.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - CONDITIONS D'IRRADIATION

Le rayonnement γ auquel sont exposées les solutions est celui d'une source de ^{60}Co de 500 Curies. L'irradiateur du Laboratoire de Synthèse Atomique et d'Optique Protonique d'Ivry a été construit en 1959 sur le modèle décrit par Lefort, Tarrago et Viaux (57) L'intensité du rayonnement est déterminée par la méthode du dosimètre de Fricke en admettant un rendement d'oxydation du sulfate ferreux en milieu H_2SO_4 0,8N égal à 15,6 ions/100 eV. Cette intensité, dépendant de la disposition des tubes d'irradiation par rapport à la source, est comprise entre 4.10^{18} et $0,4.10^{18}$ eV.cm^{-3}.h^{-1}

Les irradiations (5 cm^3 de solution) sont effectuées à la température ordinaire dans des tubes en verre pyrex ; celles en absence d'air se font dans des tubes scellés sous vide après dégazage de la solution par congélations, pompages et décongélations successifs.

L'eau employée à la préparation des solutions est de l'eau tridistillée, les deux dernières distillations s'effectuant sur permanganate de potassium puis sur baryte ; les mesures de la résistivité de cette eau donnent une valeur de 10^6 ohms-cm environ. Les produits utilisés sont l'hypochlorite de sodium Prolabo, pur en solution (10° chlorométriques français), le chlorite de sodium cristallisé Prolabo et le chlorate de sodium pur cristallisé Prolabo L'acidité ou l'alcalinité désirée des solutions est obtenue par addition soit d'acide sulfurique Merck (95-97%) pour analyses, soit de lessive de soude R. P. Prolabo (36°B) pour analyses contenant moins de 1% de carbonate.

B - METHODES ANALYTIQUES

Les produits à doser sont : hypochlorite, chlorure, chlorate, éventuellement chlorite, bioxyde de chlore, eau oxygénée, et dans les irradiations sous vide, les gaz formés : hydrogène et oxygène

Etant données les faibles différences de potentiel d'oxy-

do-réduction entre les systèmes chlorés et leurs variations en fonction du pH, un soin particulier a été apporté à la mise au point des dosages en considération des conditions de milieu et des concentrations relatives

Pour chaque dosage spectrophotométrique, la loi de Beer a été vérifiée

1) Dosage de l'hypochlorite

a) Oxydation de I^- : en présence d'ions I^- en concentration déterminée et en milieu tamponné au phtalate acide de potassium (pH 4-5), l'hypochlorite oxyde I^- en I_3^- et l'absorption de celui-ci est mesurée au spectrophotomètre Jobin-Yvon à λ = 353 mμ En présence de chlorite, ce dosage ne peut être utilisé ; en effet, les ions ClO_2^- oxydent lentement l'iodure sans que l absorption de I_3^- atteigne un maximum même au bout de plusieurs heures Pour cette raison et du fait de la différence des valeurs du coefficient d'extinction molaire de I_3^- indiquées dans la littérature, εm = 26 100 $M^{-1}cm^{-1}$ (25), 23 700 ± 300 $M^{-1}cm^{-1}$ (58), ou obtenues par nous-mêmes, εm = 26 400 ± 1000 $M^{-1}cm^{-1}$, nous avons de préférence utilisé la méthode suivante plus directe quoique moins sensible

b) Spectrophotométrie de ClO^- : le spectre d absorption des solutions alcalines d hypochlorite de sodium présente un maximum à λ = 292 mμ Nous avons déterminé la valeur du coefficient d'extinction molaire à cette longueur d'onde en procédant par dosages simultanés : concentration en Cl^- par potentiométrie (voir plus loin), absorption de ClO^- en milieu alcalin à λ = 292 mμ, de mélanges de solutions de ClO^- et H_2O_2 L eau oxygénée est en concentration connue En considérant la réaction chimique suivante

$$ClO^- + H_2O_2 \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2$$

la concentration de ClO^- est alors déterminée pour chaque mélange et l'on peut calculer le coefficient d extinction molaire qui est trouvé égal à 415 ± 10 M^{-1} cm^{-1} pour les solutions de pH supérieur à 10 Ce coefficient décroit pour les solutions de pH inférieur jusqu'à s'annuler à partir de pH 6 (59). La précision de cette méthode peut être évaluée à 2%

2) Dosage des chlorures

Les chlorures sont dosés par le nitrate d'argent selon la méthode potentiométrique classique (60-61-62) au moyen d'une électrode de mesure constituée par un fil d'argent de 5/10mm de diamètre. Le pH des solutions à doser est toujours ramené aux environs de 7

Le point d'inflexion de la courbe, différence de potentiel en fonction de la quantité de nitrate versé, est déterminé graphiquement ou par le calcul de la dérivée seconde de la fonction

La précision de cette méthode est insuffisante si la concentration en chlorures est inférieure à $5.10^{-4}M$

3) Dosage des chlorates

Du fait de la présence d autres composés chlorés oxydants, nous avons dû adapter les méthodes classiques de dosage des chlorates (63-64) à ces conditions particulières Nous avons utilisé les réactions de ces composés avec les ions Fe^{++} en solution H_2SO_4 10 N

$$ClO_3^- + 6\ Fe^{++} \xrightarrow{6H^+} 6\ Fe^{+++} + Cl^- + 3\ H_2O$$
$$ClO_2^- + 4\ Fe^{++} \xrightarrow{4H^+} 4\ Fe^{+++} + Cl^- + 2\ H_2O$$
$$ClO^- + 2\ Fe^{++} \xrightarrow{2H^+} 2\ Fe^{+++} + Cl^- + H_2O$$

En fonction de leur concentration relative nous avons mis au point les techniques suivantes

a - Concentration de ClO^- importante par rapport à celles des autres composés (Cas des irradiations de solutions de ClO^-) L'hypochlorite de sodium contient en quantités notables des ions Cl^- Dans la réaction de ClO^- avec le sulfate ferreux, qui exige une certaine concentration en ions H^+, il est impossible d éviter le dégagement ce Cl_2, donc la disparition partielle ou totale de ClO^- qui se produit selon

$$ClO^- + Cl^- \xrightarrow{2H^+} Cl_2 + H_2O$$

Dans ces conditions, il est nécessaire d'éliminer ClO avant d ajouter le sulfate ferreux à la prise d'essai Ceci est possible par acidification ménagée et élimination de Cl_2 par agitation pendant trente minutes environ Le sulfate ferreux est ensuite ajouté en excès Après un temps déterminé de chauffage modéré (ce temps de réaction a été déterminé pour chaque concentration de ClO_3), l'excès de Fe^{++} est dosé par cérimétrie en présence d'orthophénanthroline ferreuse comme indicateur

b - Concentration de ClO_2^- importante par rapport à celles des autres composés Comme nous le verrons dans les expériences annexes, par irradiation, les solutions aqueuses de chlorite sont, en partie, réduites en hypochlorite puis en chlorure Ces deux derniers étant présents simultanément en très faible quantité, le dosage direct des chlorates par oxydation de Fe^{++} est possible L'excès de Fe^{++}, dosé par cérimétrie, indique une différence $\Delta(Fe^{++})$ entre la solution irradiée et la solution initiale ; la quantité de chlorate formé $(ClO_3^-)_{ir}$ est alors donnée par la formule :

$$6(ClO_3^-)_{ir} = 4\,\Delta\,(ClO_2^-) - 2(ClO^-)_{ir} = \Delta(Fe^{++})$$

La variation de la concentration en chlorite $\Delta\,(ClO_2^-)$ dûe à l'irradiation et la concentration en hypochlorite formé $(ClO^-)_{ir}$ sont connues par les dosages suivants.

4) Dosage des chlorites

Le spectre d'absorption des solutions neutres et alcalines de chlorite de sodium présente un maximum d absorption à λ=260mμ (59). Le coefficient d'extinction molaire est faible 150 ± 5 $M^{-1}.cm^{-1}$ ce qui limite la sensibilité à 5.10^{-4}M. Par suite de l'interférence des spectres d'absorption de ClO_2^- et ClO^-, les concentrations de ces ions sont calculées, en tenant compte de leurs absorptions respectives (d_{260} et d_{292}) à λ = 260 et 292 mμ, par les formules :

$$(ClO_2^-) = \frac{(d_{260} \times 0,415) - (d_{292} \times 0,115)}{0,0505}$$

$$(ClO^-) = \frac{d_{292} - 0,102\,(ClO_2^-)}{0,415}$$

puisque l'on a :

$$d_{260} = 0,150\,(ClO_2^-) + 0,115\,(ClO^-)$$

$$d_{292} = 0,102\,(ClO_2^-) + 0,415\,(ClO^-)$$

On peut évaluer la précision de cette méthode à 5%.

5) Dosage du bioxyde de chlore

Les solutions aqueuses neutres de ce gaz présentent un spectre d'absorption avec un maximum à λ = 360 mμ (59-65) et un coefficient d'extinction molaire de 1300 $M^{-1}cm^{-1}$ (66). Ce maximum étant éloigné des maxima précédents, le spectre de ClO_2 n'interfère que d'une quantité négligeable sur ceux des ions ClO^- et ClO_2^-; aucune correction de la densité optique n'est alors nécessaire.

6) Dosage de l'eau oxygénée

La recherche qualitative de H_2O_2 est effectuée par la réaction avec le complexe titanique (67).

Nous verrons par la suite que les seuls dosages que nous ayons à faire sont ceux de H_2O_2 en présence d'ions ClO_3^-. Les chlorates ne génant en rien l'oxydation de I^- ou la réduction de Ce^{IV}, nous pouvons doser l'eau oxygénée soit par la méthode de Ghormley (68) soit par la méthode spectrophotométrique du dosage en retour de Ce^{IV} (69)

7) Dosage des gaz formés

Les gaz formés, hydrogène et oxygène, sont dosés par la méthode classique (70-71) basée sur la diffusion de l'hydrogène à travers un four à palladium chauffé à une température pour laquelle la recombinaison n'est pas importante.

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - ASPECT GENERAL DES PHENOMENES

Le potentiel d'oxydo-réduction du système ClO^-/Cl^- étant de 1,5 Volt, on peut s'attendre à une réduction radiolytique des solutions aqueuses d'hypochlorite ; on sait, en effet, que les systèmes dont le potentiel normal est supérieur à 1 volt sont réduits par le rayonnement (72).

1) Bilan et linéarité

En irradiant par les rayons γ de ^{60}Co, les solutions aqueuses d'hypochlorite, nous avons observé la formation de chlorure en quantité croissant avec la dose reçue mais néanmoins inférieure à celle d'hypochlorite disparu. Nous avons parallèlement dosé des quantités de chlorate formé, dosages qui ont montré que ce déficit était dû à une oxydation de ClO^-. Le bilan en chlore était alors, dans tous les cas, exactement vérifié :

$$(ClO^-)_o - (ClO^-) = (Cl^-) + (ClO_3^-)$$

D'ailleurs, nous n'avons vu aucune apparition d'autre composé chloré : chlore, bioxyde de chlore, chlorite. De plus nous n'avons constaté aucune formation d'eau oxygénée, produit primaire de la radiolyse de l'eau, tant que ClO^- était encore présent

La disparition de ClO^-, la formation de Cl^- et de ClO_3^- sont proportionnelles à l'énergie absorbée. La figure 1 montre, à titre d'exemple, cette disparition et cette formation pour des doses croissantes, dans une solution de ClO^- 5.10^{-2} M à son pH de dilution dans l'eau tridistillée, soit 11,4

2) Influence de la concentration

Des solutions d'hypochlorite de diverses concentrations ont ainsi été irradiées à leur pH de dilution et en présence d'air Sur la figure 2, on peut voir que les ions ClO^- disparaissent avec un rendement dépendant de la concentration : d'environ 5 mol/100 eV pour les solutions diluées, le rendement décroit, passe par un minimum (4,7 mol/100 eV) pour $(ClO^-) = 10^{-3}$ M); croit ensuite jusqu'à 5,5 pour $(ClO^-) = 3.10^{-2}$M. Pour les concentrations plus élevées, il continue à croitre et devient égal à 6,75 mol/100 eV pour $(ClO^-) = 1,6.10^{-1}$M

Le rendement de formation des chlorates varie légèrement avec la concentration et lorsque celle-ci est comprise entre 2.10^{-4}M et $1,6.10^{-1}$M, $G(ClO_3^-)$ est égal à $1,2 \pm 0,2$ mol/100 eV.

D'autre part, nous avons constaté que le rendement en chlorure formé, variant en conséquence, vérifiait toujours le bilan en chlore, soit :

$$G(-ClO^-) = G(ClO_3^-) + G(Cl^-)$$

3) Influence de l'intensité

Les résultats précédents ont été obtenue pour $I = 4.10^{18}$ $eV.cm^{-3}.h^{-1}$. Aux intensités plus faibles, 1.10^{18} et $0,4.10^{18}$ $eV.cm^{-3}.h^{-1}$, les rendements sont les mêmes comme on peut en voir des exemples sur la figure 2.

4) Influence des chlorures

L'irradiation des solutions de ClO^- s'effectue toujours en présence d'une concentration en Cl^- sensiblement égale à celle de ClO^- puisque les solutions-mères d'hypochlorite de sodium ont déjà cette composition. La présence d'ions Cl^- pourrait avoir une influence sur le mécanisme d'oxydation et de réduction de ClO^- par les entités radiolytiques. L'élimination des chlorures par précitation de AgCl après addition de nitrate d'argent reviendrait à introduire, dans la solution, des ions NO_3^- qui pourraient aussi perturber les processus radiolytiques. Nous avons donc utilisé la méthode inverse qui consiste à augmenter la concentration en Cl^- en ajoutant du chlorure de sodium. Dans tous les cas, nos essais ont montré que cette influence était alors nulle sur les rendements de disparition de ClO^- aussi bien que sur ceux de formation de ClO_3^-. Ainsi, par exemple, pour une solution de ClO^- 2.10^{-3}M, nous avons obtenu les rendements suivants :

$(Cl^-)_o$	$G(-ClO^-)$ en mol/100eV	$G(ClO_3^-)$ en mol/100eV
2.10^{-3}M	4,75	1,05
10^{-2}M	4,8	1,05
10^{-1}M	4,7	1,05
M	4,8	1,05

5) Influence du pH

Le pH des solutions d'hypochlorite dépend fortement de leur concentration : d'environ 8 pour les solutions diluées (2.10^{-4}M),

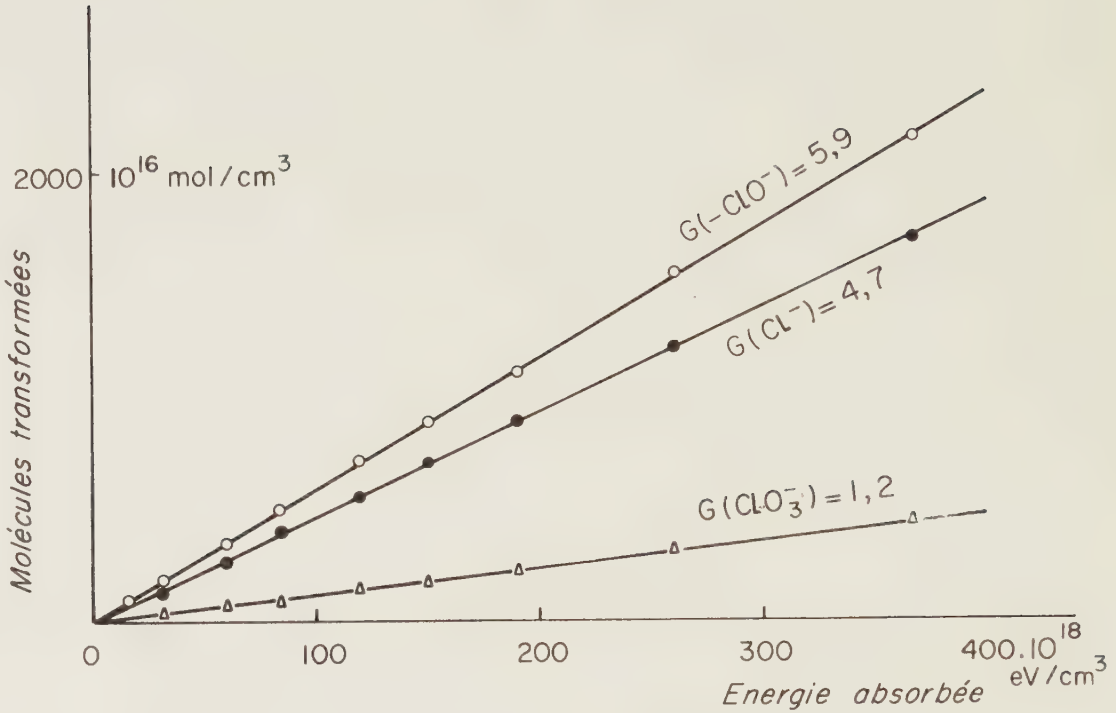

Fig. 1 — Radiolyse d'une solution 5.10^{-2} M en ClO$^-$. pH de dilution 11,4

○ ClO$^-$ disparu ● Cl$^-$ formé △ ClO$_3^-$ formé

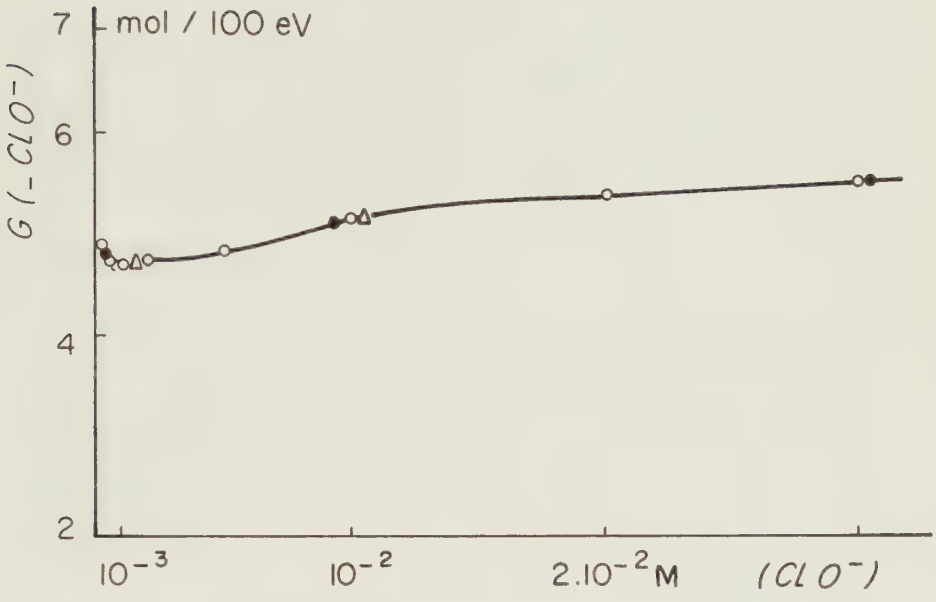

Fig.2 -Disparition de ClO^-, fonction de sa concentration, au pH de dilution

- ○ $I = 4.10^{18} eV/cm^3 h.$
- ● $I = 10^{18} eV/cm^3 h.$
- △ $I = 0,4.10^{18}$ "

il est de 11,4 pour les concentrations élevées. Ainsi, ce que, plus haut, nous avons appelé l'influence de la concentration, était dû, en fait, à la variation de deux paramètres : le pH et la concentration. Ceci a donc nécessité l'étude systématique de l'effet du pH pour une concentration donnée.

La figure 3 indique, en fonction du pH, les rendements de disparition de ClO^- pour différentes concentrations comprises entre 5.10^{-4}M et $1,6.10^{-1}$M, On peut y remarquer l'influence, déjà signalée, de la concentration, pour les pH de dilution (courbe en pointillés), un net effet de dilution * pour le milieu alcalin, un regroupement des valeurs de $G(-ClO^-)$ en milieu neutre et enfin une forte augmentation de ces valeurs pour le milieu acide.

B- SOLUTIONS NEUTRES ET ALCALINES

1) Définitions

L'acidification nécessaire pour amener les solutions aux pH neutres a été obtenue par addition d'acide sulfurique en quantité dépendant de la concentration en hypochlorite. Quelques essais ont été effectués en ajoutant de l'acide chlorydrique ; nous avons constaté que les résultats étaient les mêmes que lorsque H_2SO_4 était employé

L'étude des irradiations de solutions strictement neutres, c'est-à-dire à pH 7, a été limitée du fait de l'instabilité de ces solutions aux concentrations supérieures à 2.10^{-2}M. Cependant aux environs de pH 9, les solutions plus concentrées sont assez stables et peuvent être considérées comme solutions neutres puisque l'on sait, en chimie des radiations, que l'influence des ions OH^- sur les rendements radicalaires et moléculaires peut être négligée pour les pH inférieurs à 10 ; en effet, la concentration des ions OH^- est alors insuffisante pour qu'ils puissent intervenir dans les stades primaires de la radiolyse et y empêcher notamment les réactions biradicalaires. Dans la suite de ce travail, nous appellerons donc solutions neutres, les solutions dont le pH est compris entre 7 et 9,5

* On appelle, en chimie des radiations, "effet de dilution" l'effet qui se manifeste quand la concentration du soluté n'est pas suffisante pour empêcher les produits intermédiaires de la radiolyse de l'eau de réagir entre eux. Le rendement de disparition du soluté est alors généralement diminué d'autant.

Les solutions alcalines ont été préparées par addition de lessive de soude en quantité juste suffisante pour amener le milieu à une concentration en NaOH de 0,1 N. Dans ces conditions, les solutions d'hypochlorite sont très stables et leur pH est de 12,85. Sauf exception, nos expériences ont été effectuées avec des solutions ayant ce pH et nous les désignerons par solutions alcalines

2) Influence de la concentration

Comme l'indiquait déjà la figure 3, les rendements de disparition de ClO^- sont les mêmes en milieu neutre, au pH de dilution et en milieu alcalin pour les concentrations supérieures à environ 3.10^{-2}M. Il en est de même des rendements de formation de ClO_3^- et Cl^-. Ainsi sur la figure 4, nous avons groupé les résultats concernant les quantités d'hypochlorite disparu, de chlorate et de chlorure formés, en fonction de la dose d'irradiation, pour deux solutions de ClO^- $1,6.10^{-1}$M, l'une à pH 9,3, l'autre à pH 12,85 : les droites se superposent exactement, aux erreurs expérimentales près.

Si l'on porte en fonction de (ClO^-), les résultats de l'ensemble des expériences pour les milieux neutre et alcalin, on peut voir (fig. 5) que, pour les concentrations croissantes supérieires à 3.10^{-2}M, les rendements $G(-ClO^-)$ augmentent légèrement sans qu'aucun palier ne puisse être atteint, du moins jusqu'à la concentration utilisée la plus élevée, soit $1,6.10^{-1}$M. Pour les solutions plus diluées, tandis qu'en milieu neutre la pente reste sensiblement la même, en milieu alcalin, un effet de dilution peut être observé, les rendements diminuant alors très nettement.

Les rendements de formation des chlorates, portés sur la figure 6 en fonction de la concentration en hypochlorite, indiquent aussi une absence de palier en milieux neutre et alcalin et, pour ce dernier, l'effet de dilution

Les courbes de formation des chlorures ont la même allure puisque le bilan en chlore est toujours exactement vérifié.

Pour le milieu neutre, la pente des courbes nous permet une extrapolation facile ; pour le milieu alcalin, étant donnée l'identité des valeurs pour les concentrations supérieures à 3.10^{-2}M, on peut penser que les différences constatées, pour les solutions diluées, entre les deux milieux, sont uniquement dûes à l'effet de dilution. Dans les deux cas, nous extrapolerons donc, pour $(ClO^-) \longrightarrow 0$, aux valeurs suivantes

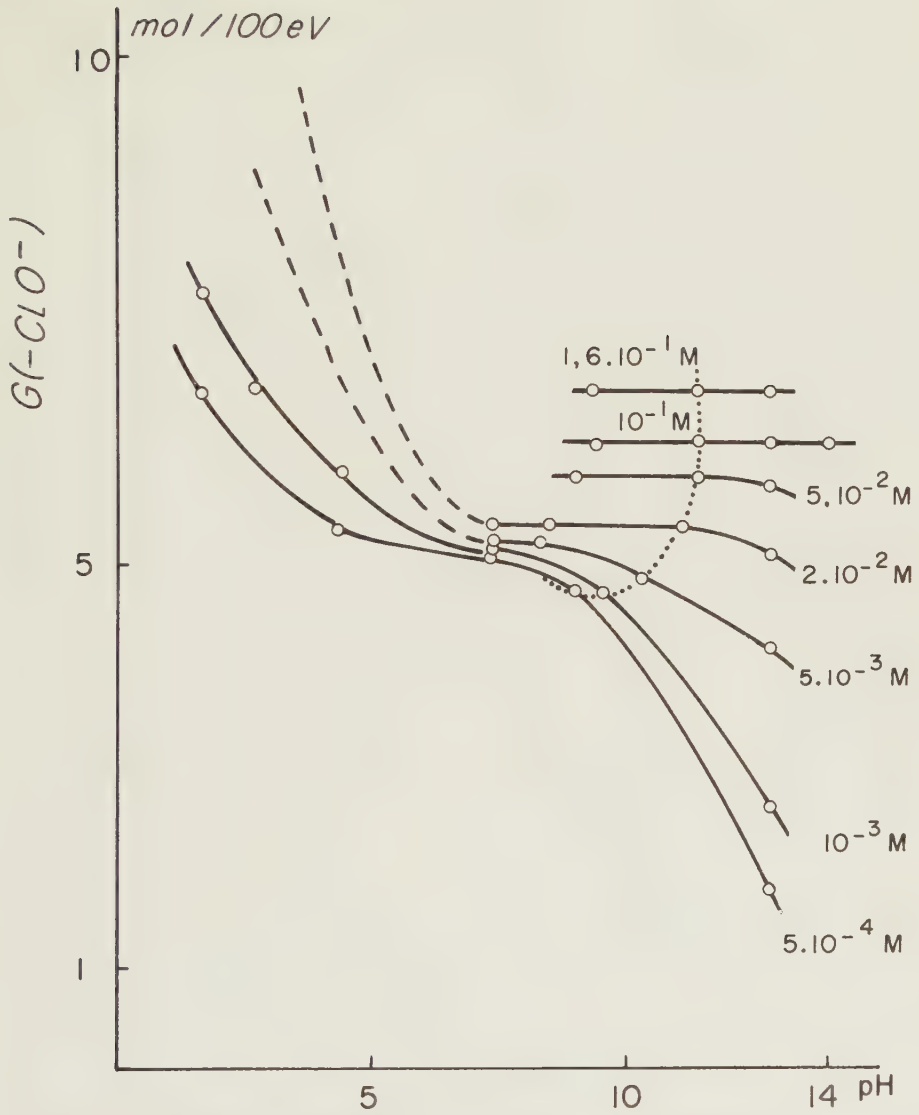

Fig. 3— Disparition de ClO^-, fonction du pH pour différentes concentrations

.....o..... *pH de dilution*

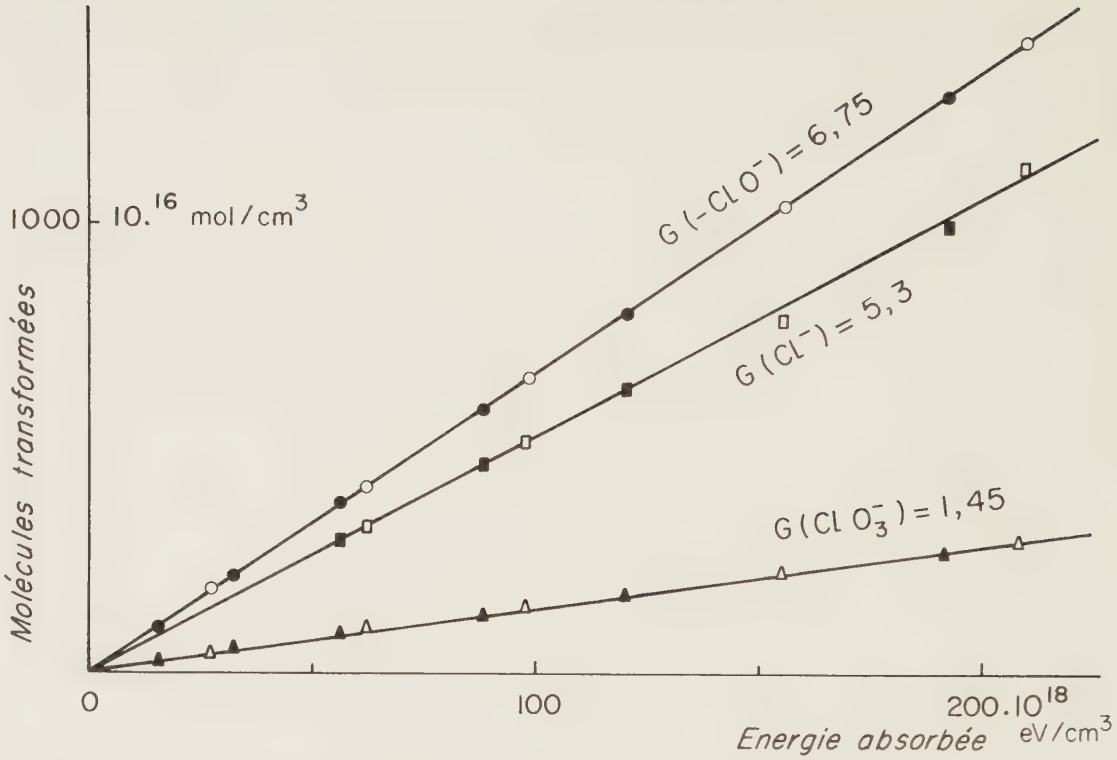

Fig. 4 — Radiolyse d'une solution $1,6.10^{-1}$ M. en ClO^-.

● ClO^- disparu (pH: 9,3) ○ (pH: 12,85)
■ Cl^- formé " □ "
▲ ClO_3^- " " △ "

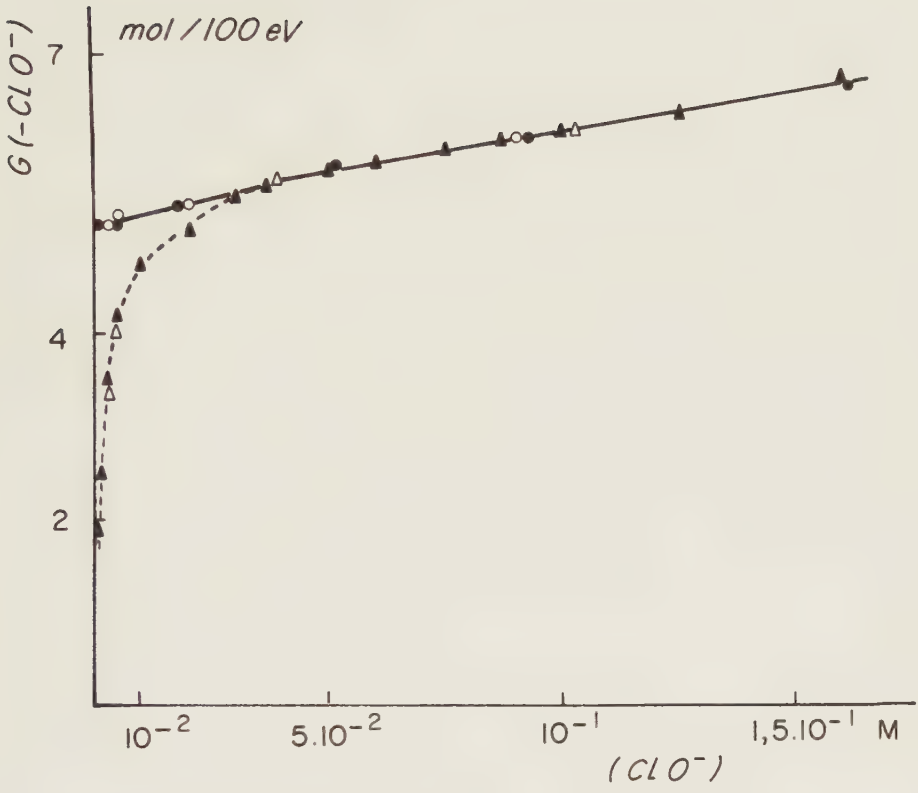

Fig. 5 – Disparition de ClO^-, fonction de la concentration.

PH : 12,85 { ▲ solutions aérées ; △ solutions désaérées }

PH : 7,3 à 9,3 { ● solutions aérées ; ○ solutions désaérés }

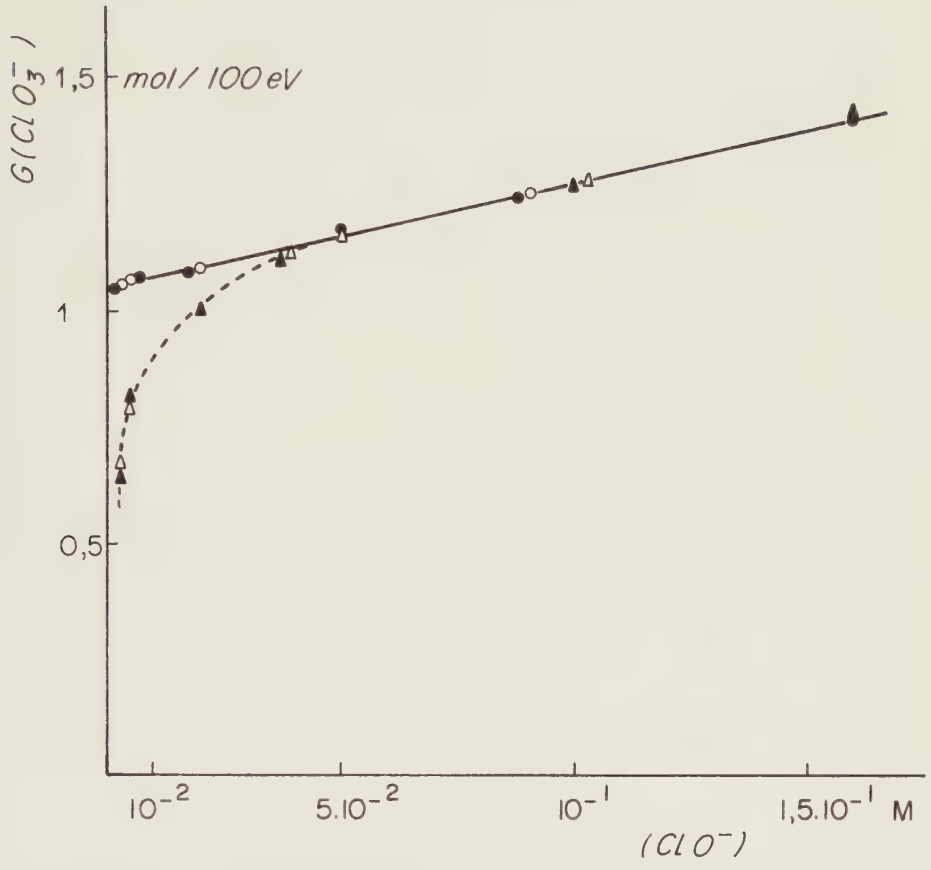

Fig. 6 — Formation de ClO_3^-, fonction de la concentration.

pH = 12,85 { ▲ solutions aérées ; △ solutions désaérées

pH = 7,3 à 9,3 { ● solutions aérées ; ○ solutions désaérées

G_o ($-ClO^-$) = 5,15 ± 0,1 mol/100 eV

G_o (ClO_3^-) = 1,05 ± 0,05 mol/100 eV

G_o (Cl^-) = 4,1 ± 0,1 mol/100 eV

3) Absence d'air et analyse de gaz

L'irradiation, en absence d'air, des solutions aqueuses d'hypochlorite conduit à la formation des mêmes produits, chlorure et chlorate, que l'irradiation des solutions aérées. Là encore, on ne constate aucune formation d'eau oxygénée tant qu'il reste des ions ClO^-. L'analyse des gaz produits par la radiolyse montre la formation d'oxygène et d'hydrogène. Pour chaque concentration, les valeurs des rendements des différents produits formés nous ont permis de vérifier, dans toutes les expériences, le bilan d'oxydo-réduction du système, soit :

$$4\ G(ClO_3^-) + 4\ G(O_2) = 2\ G(Cl^-) + 2\ G(H_2)$$

Les rendements de disparition de ClO^-, de formation de ClO_3^- et Cl^-, tant en milieu neutre qu'en milieu alcalin, sont les mêmes que ceux obtenus pour les solutions aérées. La figure 7 où sont portées, en fonction de la dose, les quantités de ces composés disparu et formés pour une solution alcaline de ClO^- $3,8.10^{-2}$M, montre la similitude des rendements en présence et en absence d'air Il en a été ainsi pour chaque solution irradiée sous vide, en concentration pour le milieu neutre : 3.10^{-3}M, 5.10^{-3}M, 2.10^{-2}M, 9.10^{-2}M et pour le milieu alcalin 3.10^{-3}M, 5.10^{-3}M, $3,8.10^{-2}$M, 10^{-1}M. (voir figures 5 et 6). On peut déjà en déduire l'identité du rôle des radicaux H ou e^-_{aq} et O_2^-

- *Rendement d'oxygène.* En fonction de la concentration de ClO^-, les rendements de formation d'oxygène varient d'une manière analogue à celle des autres rendements Pour le milieu alcalin on constate un très net effet de dilution : aux concentrations inférieures à 3.10^{-2}M, on observe une baisse importante de $G(O_2)$, phénomène comparable à la diminution de $G(-ClO^-)$, $G(ClO_3^-)$ et $G(Cl^-)$ dans les mêmes conditions. La figure 8 où, en fonction de l'énergie absorbée, sont indiquées les quantités d'oxygène formé pour trois des concentrations utilisées, montre les faibles différences obtenues pour les concentrations comprises entre $1,6.10^{-1}$ M et 2.10^{-2}M et le rendement à l'origine nettement inférieur qui est trouvé pour la concentration la plus faible, 3.10^{-3}M. On voit aussi que, pour cette dernière, l'oxygène ne se forme plus proportionnellement à la dose, le rendement à chaque instant diminuant; ceci indique la baisse brutale de $G(O_2)$ quand diminue la concentration de ClO^-.

En dehors de cet effet de dilution observé uniquement pour le milieu alcalin, les rendements de formation d'oxygène, pour les deux milieux, augmentent faiblement en fonction de la concentration de ClO^- et à partir de 3.10^{-2}M, les valeurs se rejoignent comme on peut le voir sur la figure 9. Là encore, dans les deux cas, nous extrapolons pour $(ClO^-) \longrightarrow 0$ à la même valeur :

$$G_0(O_2) = 1,22 \pm 0,05 \text{ mol/100 eV}$$

Rendement d'hydrogène. Les rendements de formation d'hydrogène sont d'autant plus faibles que la concentration de ClO^- est plus élevée et les valeurs obtenues sont approximativement les mêmes en milieu neutre et en milieu alcalin. Sur la figure 10, nous avons porté, en fonction de l'énergie absorbée, les quantités d'hydrogène formé pour quatre des solutions irradiées sous vide. On peut y voir nettement cette variation de $G(H_2)$ qui passe de 0,22 mol/100 eV pour $(ClO^-) = 1,6.10^{-1}$M à 0,39 mol/100 eV pour $(ClO^-) = 3.10^{-3}$M

Si l'on porte les valeurs des rendements de formation d'hydrogène pour les solutions neutres et alcalines en fonction de $(ClO^-)^{1/3}$, on obtient une droite (fig. 11) qu'on extrapole à 0,45 ± 0,02 mol/100 eV pour $(ClO^-) \longrightarrow 0$. Etant donnée la pente de cette droite, on peut écrire :

$$G(H_2) = 0,45 - 0,43\ (ClO^-)^{1/3}$$

C - SOLUTIONS ACIDES DE ClO^-

Quand les solutions irradiées sont à un pH inférieur à 7,3 (valeur du pk de HClO), les courbes de disparition de HClO en fonction de l'énergie absorbée s'incurvent, le rendement augmentant avec celle-ci. Ce phénomène correspond à une acidification de la solution, comme on peut le voir sur la figure 12 qui montre à la fois l'augmentation du rendement de disparition de HClO en fonction de la dose et la diminution correspondante du pH pour une solution de HClO 3.10^{-2}M à pH 7,1.

Mais, encore plus qu'en milieu neutre, les solutions d'hypochlorite sont instables en milieu acide. En conséquence, seules les solutions de concentration inférieure à 10^{-3}M ont pu être étudiées en ce milieu. Les rendements de disparition de HClO sont indiqués sur la figure 3.

Des courbes du type de la figure 12, on peut déduire des valeurs de rendements instantanés, à un pH donné, en traçant la tangente à la courbe au point correspondant. Néanmoins ces valeurs

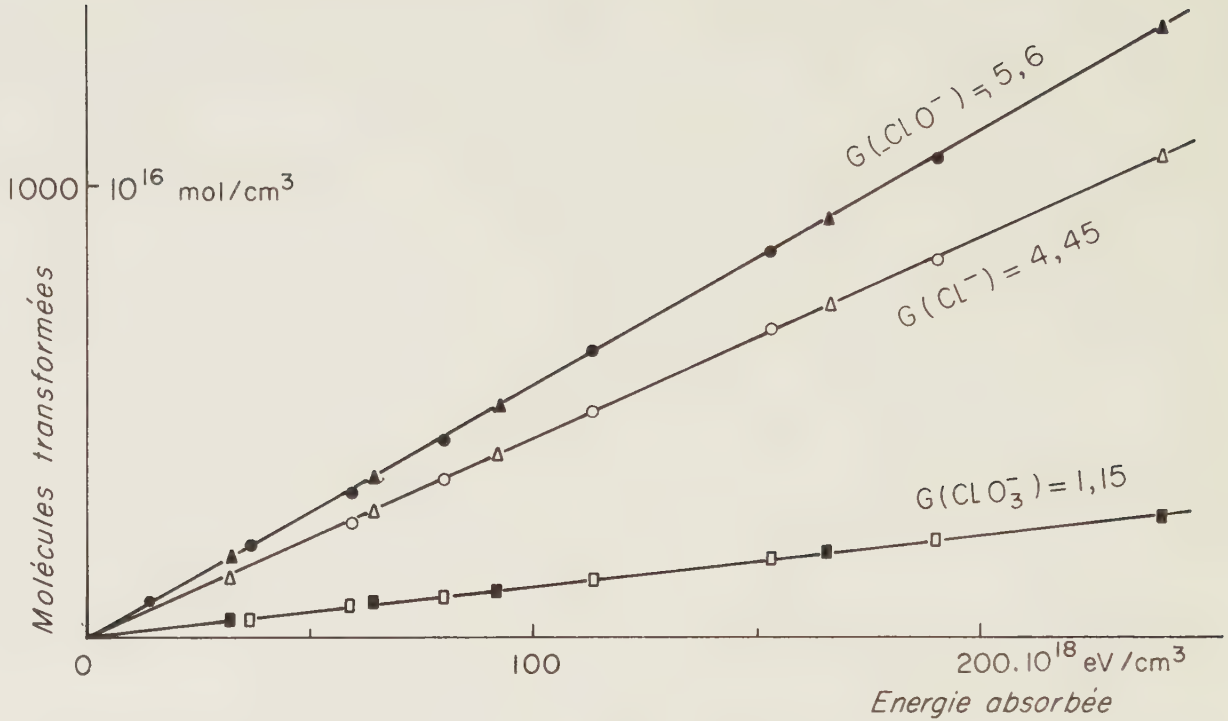

Fig. 7 — Radiolyse d'une solution $3{,}8.10^{-2}$ M. en ClO^-, pH = 12,85

● ClO^- disparu (solutions aérées) ▲ (sol. désaérées)

○ Cl^- formé " △ "

□ ClO_3^- formé " ■ "

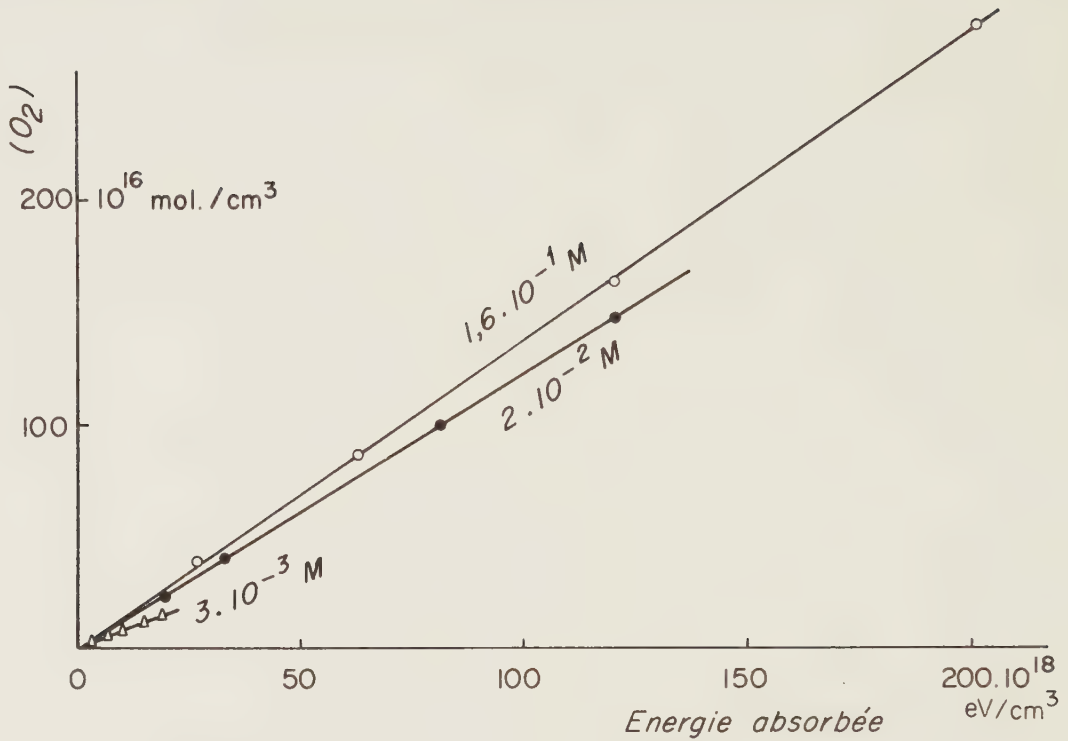

Fig. 8 – Formation de O_2 à pH : 12,85 pour différentes concentrations.

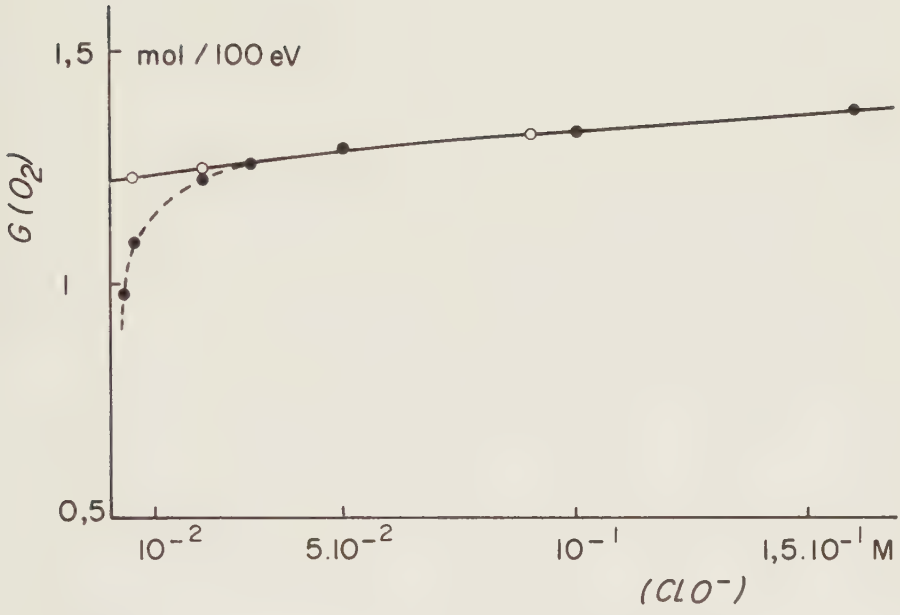

Fig. 9 – Formation de O_2, fonction de la concentration.

- ● *pH = 12,85*
- ○ *pH = 7,3 à 9,3*

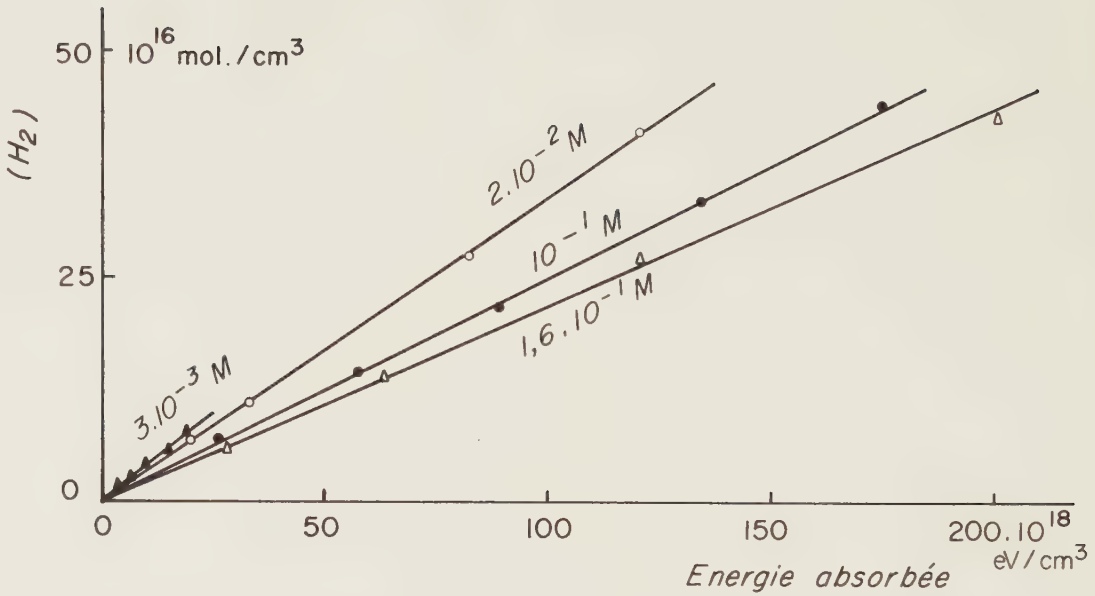

Fig. 10 — Formation de H_2 à pH 12,85, pour différentes concentrations.

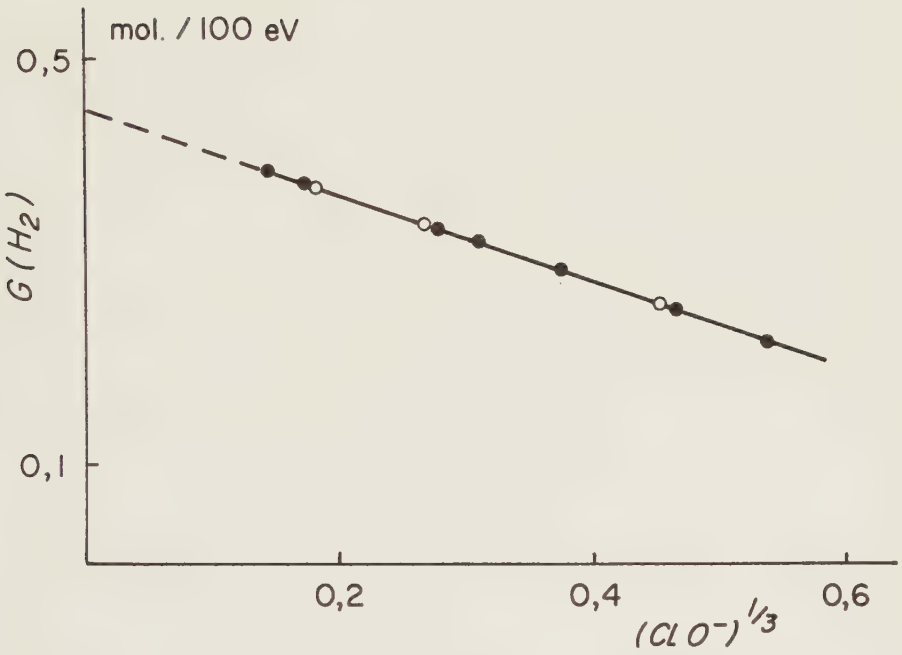

Fig. 11 — Formation de H_2, en fonction de $(ClO^-)^{1/3}$

● pH = 12,85

o pH = 7,3 à 9,3

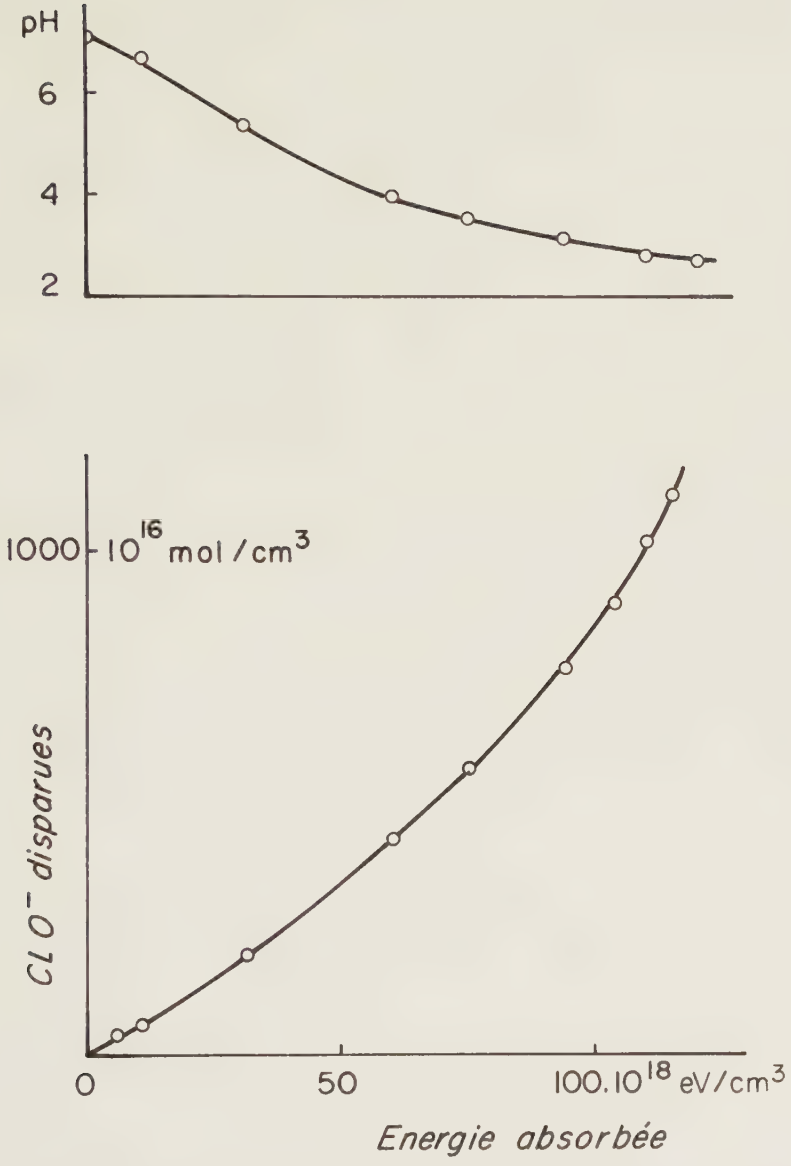

Fig. 12 – Radiolyse à pH 7,1 d'une solution 3.10^{-2} M en $Cl\,O^-$

Disparition de $Cl\,O^-$ et variation du pH.

ne sont qu'approximatives puisque le témoin auquel est comparée la solution irradiée n'est pas dans les mêmes conditions de pH. Ces valeurs sont toutefois indiquées en tirets sur la figure 3 pour les solutions de ClO^- 5.10^{-3}M et 2.10^{-2}M.

De ces résultats, on peut conclure que, en milieu acide, les rendements de disparition de HClO sont grands, d'autant plus que le pH est bas et la concentration élevée

D - EXPERIENCES ANNEXES:

Pour comprendre le mécanisme réactionnel de la radiolyse des solutions aqueuses d'hypochlorite, nous avons pensé que certains renseignements sur le comportement des autres composés chlorés sous l'effet du rayonnement γ nous seraient utiles

Nous avons vu plus haut que la présence de chlorures, même en concentration élevée, n'avait aucune influence sur les résultats de la radiolyse des solutions neutres et alcalines de ClO^- On sait, en effet, que la réaction

$$Cl^- + OH \longrightarrow Cl + OH^-$$

est endothermique aux pH supérieurs à 7 (69). Nous verrons d'ailleurs que, pour les pH inférieurs, nous serons amenés à invoquer cette réaction d'oxydation des ions Cl^- dans le mécanisme des réactions en chaine qui interprête les rendements élevés de disparition de ClO^- dans les solutions acides.

Nous avons de plus effectué quelques études de radiolyse de solutions aqueuses de chlorite, bioxyde de chlore et chlorate, études dont nous allons résumer ici les traits les plus importants.

1) Irradiation de solutions aqueuses de ClO_2^-

Les résultats d'irradiation de solutions aérées de chlorite en milieu alcalin, à leur pH de dissolution (pH 10-11) ou en milieu neutre ont révélé une grande complexité dans le mécanisme de formation des divers produits. Si la vitesse de décomposition de ClO_2^- en fonction de la dose est constante (voir figure 13 pour une solution 10^{-1}M en milieu NaOH 0,1 N), les changements de pente qu'on peut remarquer dans les courbes de formation des produits ClO^-, Cl^- et ClO_3^- reflètent l'existence de plusieurs compétitions qui sont étroitement dépendantes des concentrations relatives de ces ions. Ces changements de pente dans les courbes de formation des produits de la radiolyse des chlorites ont été observés pour toutes les solutions irradiées avec en plus, dans certains cas, une formation initiale et transitoire de bioxyde de chlore (fig 14)

En fonction des concentrations des solutions de chlorite, entre 2.10^{-3} M et $1,7.10^{-1}$ M, aux pH ci-dessus, nous avons constaté un effet de dilution sur les rendements initiaux de disparition de ClO_2^-, sensible surtout pour les concentrations inférieures à environ 5.10^{-2} M. Sur la figure 15, nous avons porté ces rendements en fonction de la concentration de ClO_2^- pour des solutions à pH 12,9 - 11 et 9. On peut voir que, en milieu alcalin, à partir de la concentration 10^{-1} M ces rendements atteignent une valeur constante de 5,8 ± 0,2 mol/100 eV tandis que, pour ces mêmes concentrations, les rendements, déjà plus élevés, continuent à augmenter pour les solutions de pH inférieur.

L'interprétation de ces résultats complexes qui implique une étude complémentaire de mélanges de solutions de chlorite avec hypochlorite, chlorure, chlorate ou eau oxygénée, en concentrations variables, sera développée dans un travail ultérieur. Mais, dès maintenant, nous pouvons noter que :

I - l'hypochlorite et éventuellement le bioxyde de chlore qui se forment initialement dans la radiolyse des solutions de chlorite sont ensuite rapidement décomposés par le rayonnement en donnant des chlorures et des chlorates dont les rendements de formation augmentent alors.

II - en fonction de (ClO_2^-), pour les solutions alcalines, les rendements de disparition de ClO_2^- atteignent, à partir de la concentration 10^{-1} M, une valeur limite :

$$G(-ClO_2^-) = 5,8 \text{ mol/100 eV}$$

2) Irradiation de solutions aqueuses de ClO_2

Les solutions de bioxyde de chlore ont été préparées en oxydant l'acide chloreux par l'hypochlorite en milieu acide dilué (73) ; le gaz ClO_2 formé était entraîné par courant d'air comprimé dans l'eau où sa solubilité est de 20 volumes environ (74).

Par irradiation, le bioxyde disparait et qualitativement nous n'avons décelé la formation que de chlorures et chlorates. Il nous a été malheureusement impossible de faire une étude quantitative des résultats de ces irradiations étant donnée la très grande instabilité thermique des solutions aqueuses de bioxyde de chlore, instabilité dépendant d'ailleurs de l'éclairement et de la température. Les solutions alcalines sont particulièrement instables ; la décomposition de ClO_2 est presque instantanée sans qu'il soit possible de déterminer exactement les produits formés. On conçoit que, dans ces conditions, la chimie du bioxyde de chlore soit encore actuellement mal connue

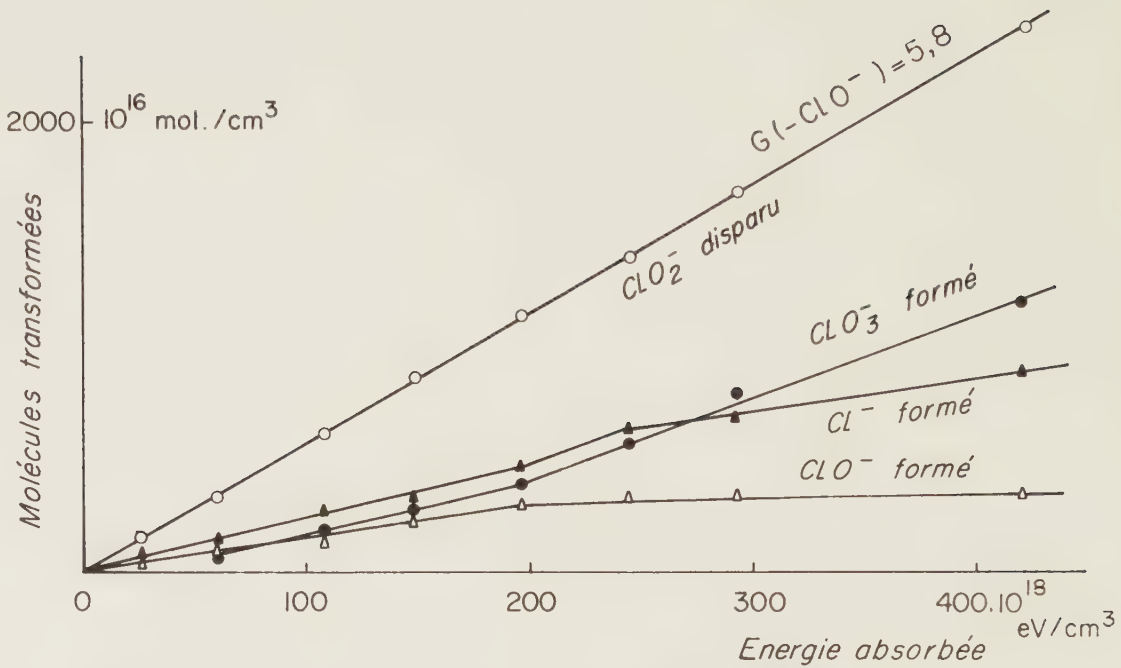

Fig. 13 – Radiolyse d'une solution 10^{-1} M. en ClO_2^-. pH = 12,9

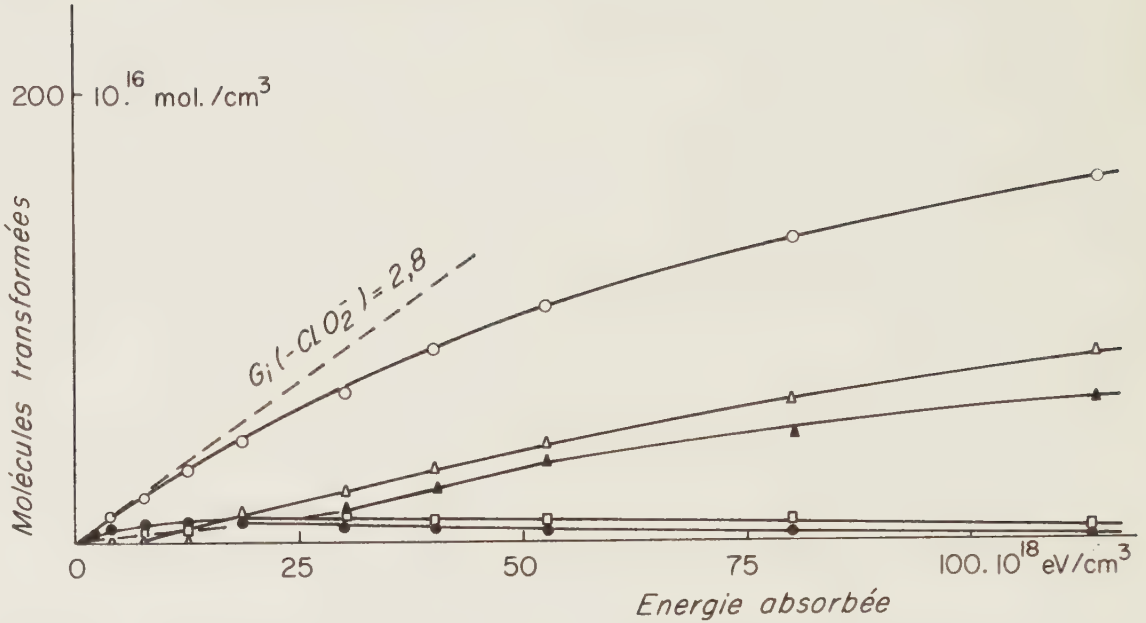

Fig. 14 – Radiolyse d'une solution 5.10^{-3} M en ClO_2^- . pH = 7

- ○ ClO_2^- disparu
- ● ClO_2 formé
- ▫ ClO^- formé
- △ Cl^- formé
- ▲ ClO_3^- formé

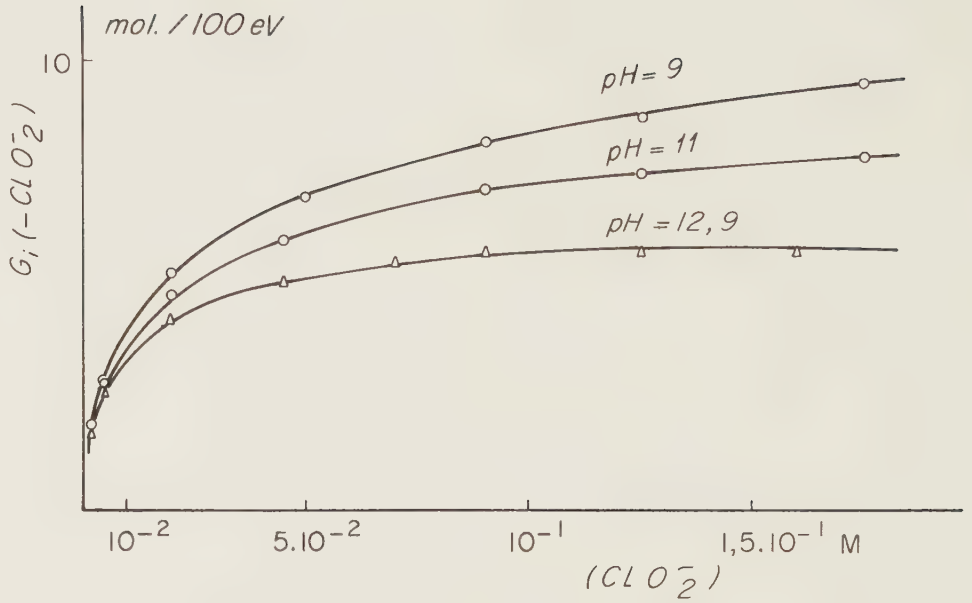

Fig. 15 — Disparition de ClO_2^-, fonction de la concentration

3) Irradiation de solutions aqueuses de ClO_3^-

En solutions aérées neutre, acide et alcaline, en concentrations 10^{-2} et 10^{-1} M, les chlorates présentent une grande résistance au rayonnement γ, même à des doses d'irradiation importantes, de l'ordre de 200.10^{18} eV/cm^3. Les ions ClO_3^- se retrouvent en totalité en fin d'expérience et, bien entendu, aucun autre composé chloré ne s'est produit. Le seul phénomène observé est la formation d'eau oxygénée avec des rendements à l'origine et des concentrations à l'état stationnaire sensiblement égaux à ceux obtenus en l'absence de tout soluté autre que O_2. Soient, par exemple, sur la même courbe (fig 16) les quantités de H_2O_2 formée en fonction de la dose dans une solution neutre de ClO_3^- 10^{-2}M et celles de H_2O_2 formée dans l'eau pure. Dans les deux cas, le rendement à l'origine est approximativement égal à 1,3 mol/100 eV et l'état stationnaire est atteint pour une dose d'environ 30.10^{18}eV/cm^3 avec une concentration limite de $1,5.10^{-4}$ M pour l'intensité utilisée ($I = 4.10^{18}$ eV.cm^{-3}.h^{-1}).

Le résultat de ces expériences montre donc que, non seulement les chlorates ne sont pas transformés par le rayonnement, mais qu'aux concentrations utilisées ils ne réagissent pas, de façon intermédiaire, avec les entités de la radiolyse de l'eau. En effet, leur présence ne modifie ni la formation du produit moléculaire H_2O_2, ni sa destruction lorsque, à l'état stationnaire, entrent en jeu les compétitions de réactions radicalaires que nous avons déjà signalées.

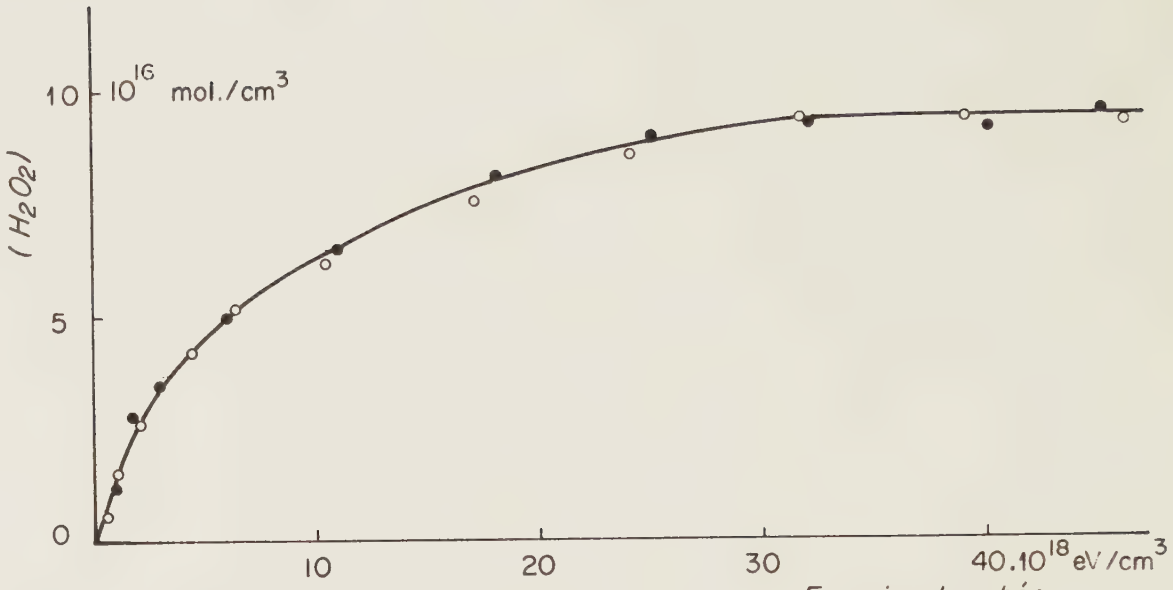

Fig. 16 – Formation de H_2O_2

● *dans l'eau pure*

○ *dans une solution 10^{-2} M en ClO_3^- pH = 6*

IV - INTERPRETATION

De l'ensemble des résultats obtenus sur l'irradiation des solutions aqueuses d'hypochlorite de sodium par les rayons γ de ^{60}Co, nous pouvons dégager les faits principaux suivants :

1) Les rendements de disparition de ClO^-, de formation de ClO_3^-, Cl^-, O_2 et H_2 sont les mêmes en milieu neutre et en milieu alcalin pour les concentrations en hypochlorite supérieures à 3.10^{-2} M. Nous avons vu que ceci nous a permis d'obtenir aisément les valeurs d'extrapolation pour $(ClO^-) \longrightarrow 0$:

$$G_0(-ClO^-) = 5,15 \text{ mol/100 eV}$$

$$G_0(ClO_3^-) = 1,05 \text{ mol/100 eV}$$

$$G_0(Cl^-) = 4,1 \text{ mol/100 eV}$$

$$G_0(O_2) = 1,22 \text{ mol/100 eV}$$

$$G_0(H_2) = 0,45 \text{ mol/100 eV}$$

Partant de ces valeurs extrapolées, nous déduirons une expression interprétant ces résultats en fonction des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau en milieu neutre, rendements que nous avons discutés dans l'introduction et pour lesquels nous avons, en conséquence, choisi des valeurs parmi celles proposées dans la littérature.

2) On observe une légère augmentation de $G(-ClO^-)$, $G(ClO_3^-)$, $G(Cl^-)$ et $G(O_2)$ en fonction des concentrations croissantes de ClO^- jusqu'à $1,6.10^{-1}$ M tandis que $G(H_2)$ diminue constamment. Nous verrons que ceci reflète l'existence de deux phénomènes, reconnus en chimie des radiations, se produisant dans les stades primaires de la radiolyse.

3) L'effet de dilution ne se manifeste que pour le seul milieu alcalin. Nous aurons donc à déterminer un mécanisme réactionnel qui tienne compte de ce fait.

4) Les valeurs des rendements de disparition de HClO sont beaucoup plus élevés en milieu acide, ce qui laisse supposer un mécanisme de réactions en chaîne.

A - EXPRESSION DES RENDEMENTS EXPERIMENTAUX EN FONCTION DES RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES POUR LES MILIEUX NEUTRE ET ALCALIN.

1) Remarques préliminaires

Avant d'exposer la méthode qui nous a permis d'exprimer les valeurs des rendements expérimentaux en fonction des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau, plusieurs remarques s'imposent :

a) Les rendements de disparition de ClO^-, de formation de ClO_3^-, Cl^-, O_2 et H_2 étant égaux en milieu neutre et en milieu alcalin, à l'exclusion, pour ce dernier, de l'effet de dilution, nous pouvons envisager deux hypothèses .

- les mécanismes réactionnels sont semblables. Donc, les rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau sont identiques dans les deux milieux

- ces rendements primaires sont différents. Il faudrait alors admettre que les mécanismes ne sont pas les mêmes pour que, ces différences se compensant, on aboutisse aux mêmes résultats expérimentaux

Cette seconde hypothèse nous semble difficilement acceptable d'autant plus que cette compensation devrait se refléter sur les cinq rendements expérimentaux Nous dirons donc que, dans le cas de l'hypochlorite, pour les concentrations utilisées, les rendements radicalaires et moléculaires du milieu alcalin sont les mêmes que ceux du milieu neutre. Adoptant cette conclusion dont nous discuterons plus loin la validité, nous raisonnerons désormais sur les bases des rendements primaires du milieu neutre dont les valeurs ont été préalablement admises (voir introduction).

b) Les résultats étant les mêmes en présence et en absence d'air, nous sommes autorisés à ne pas différencier l'action des ions-radicaux O_2^- de celle des radicaux H ou des électrons hydratés Ceci implique que les réactions du soluté sont les mêmes pour ces deux dernières entités et nous appellerons G_{red} la somme $G_{e^-_{aq}} + G_H$.

c) Nous avons vu précédemment que, dans leur étude sur l'irradiation des solutions alcalines d'hypobromite, Cheek et Linnenbom (54) ont aussi conclu à l'identité des rendements primaires en milieu neutre et en milieu alcalin. Cependant, le mécanisme qu ils proposent ne peut s appliquer aux solutions aqueuses d'hypochlorite puisque les rendements de formation d'oxygène qu'ils obtiennent sont beaucoup plus faibles que ceux relatifs à ClO^- :

en fonction de $(BrO^-)^{1/3}$, ils extrapolent à 0,84* ce qui leur permet d'écrire $G(O_2) = G_{H_2O_2}$. Dans notre cas, l'extrapolation de $G(O_2)$ en fonction de $(ClO^-)^{1/3}$ conduit à une valeur plus élevée, environ 1,12. Il faudra donc que nous supposions, dans le mécanisme, une oxydation de l'eau autre que celle exprimée par le rendement $G_{H_2O_2}$

2) Détermination de l'expression.

Comme pour n'importe quel système, les rendements de transformation radiolytique sont, en absence de toute compétition, des fonctions linéaires des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau. On peut donc écrire

$$G(-ClO^-) = \alpha_1 G_{red} + \alpha_2 G_{OH} + \alpha_3 G_{H_2O_2}$$
$$G(O_2) = \beta_1 G_{red} + \beta_2 G_{OH} + \beta_3 G_{H_2O_2}$$
$$G(ClO_3^-) = \delta_1 G_{red} + \delta_2 G_{OH} + \delta_3 G_{H_2O_2}$$

où α_1, α_2, α_3, β_1 ... , etc sont des coefficients entiers ou fractionnaires relativement simples traduisant la stoechiométrie des diverses réactions. Etant données les valeurs expérimentales de ces trois rendements**, nous pouvons déterminer ces coefficients dans chacune des trois hypothèses que nous ferons sur l'action des radicaux réducteurs

1ère hypothèse : les radicaux réducteurs H ou e^-_{aq} ou O_2 sont oxydés en radicaux OH ; par exemple

$$ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl^- + OH + OH^-$$

Cette réaction est comparable à celle proposée par Cheek et Linnenbom pour BrO^- (54). L'action des radicaux réducteurs ne diffère ainsi de celle des radicaux OH qu'en produisant une réduction supplémentaire en Cl^-. On posera donc :

$$\alpha_1 = 1 + \alpha_2$$

Cette réaction ne fournissant directement ni oxygène, ni chlorate on peut aussi écrire :

$$\beta_1 = \beta_2 = \beta$$
$$\delta_1 = \delta_2 = \delta$$

* Il semble, d'ailleurs, que pour des solutions diluées, Cheek et Linnenbom obtiennent des rendements de formation d'oxygène plus élevés

** Ces trois valeurs suffisent pour cette détermination puisque $G(Cl^-)$ et $G(H_2)$ se déduisent du bilan en chlore et du bilan d'oxydo-réduction

Le produit moléculaire H_2O_2 réduit l'ion ClO^- selon la réaction chimique bien connue :

$$ClO^- + H_2O_2 \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2$$

ce qui donne : $\alpha_3 = 1$, $\beta_3 = 1$, $\delta_3 = 0$.

En remplaçant les coefficients par leur valeur ou leur expression, nous obtenons les trois équations à trois inconnues :

$$G(-ClO^-) = (1+\alpha_2)\, G_{red} + \alpha_2\, G_{OH} + G_{H_2O_2} = 5,15$$
$$G(O_2) = \beta(G_{red} + G_{OH}) + G_{H_2O_2} = 1,22$$
$$G(ClO_3^-) = \delta(G_{red} + G_{OH}) = 1,05$$

Etant données les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires du milieu neutre que nous avons admises dans l'introduction, nous obtenons les valeurs approximatives : $\alpha_2 = \frac{3}{10}$, $\beta = \frac{1}{10}$, $\delta = \frac{1}{5}$. Ceci détermine, pour l'action des radicaux OH sur ClO^-, l'équation globale qui paraît bien complexe :

$$3\ ClO^- + 10\ OH \longrightarrow 2\ ClO_3^- + Cl^- + O_2 + 5\ H_2O$$

Il semble, en effet, difficile de trouver un mécanisme simple qui revienne à faire réagir successivement 10 radicaux OH sur 3 ClO^-, aussi rejetterons-nous cette hypothèse.

2ème hypothèse : les entités réductrices réduisent ClO^- en donnant Cl qui est ensuite réduit par une autre molécule de ClO^-, par exemple :

$$ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\ OH^-$$
$$Cl + ClO^- \longrightarrow ClO + Cl^-$$

la somme de ces deux réactions s'écrivant :

$$2\ ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow ClO + Cl^- + 2\ OH^-$$

Nous nous apercevons alors que nous retrouvons cette même réaction globale si, à l'action des espèces réductrices invoquée dans la première hypothèse, nous ajoutons la réaction suivante :

$$ClO^- + OH \longrightarrow ClO + OH^-$$

réaction qui, comme nous le verrons plus loin à propos de l'action des radicaux OH sur ClO^-, est la plus vraisemblable

Nous aboutirions donc aux mêmes valeurs de α, β, δ que nous venons précisément de rejeter.

3ème hypothèse : on peut envisager plus simplement la réduction successive de deux équivalents par les espèces réductrices, par exemple :

$$ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\,OH^-$$
$$Cl + e^-_{aq} \longrightarrow Cl^-$$

On a donc $\alpha_1 = \frac{1}{2}$ et puisque ce processus ne fournit ni oxygène, ni chlorate : $\beta_1 = 0$, $\delta_1 = 0$. On obtient les trois équations suivantes, en considérant, pour H_2O_2, comme plus haut, un rôle réducteur:

$$G(-ClO^-) = \frac{G_{red}}{2} + \alpha_2\, G_{OH} + G_{H_2O_2} = 5,15$$

$$G(O_2) = \beta_2\, G_{OH} + G_{H_2O_2} = 1,22$$

$$G(ClO_3^-) = \delta_2\, G_{OH} = 1,05$$

Partant des valeurs des rendements radicalaires et moléculaires du milieu neutre, on obtient les rapports simples approchés : $\alpha_2 = \frac{3}{2}$, $\beta_2 = \frac{1}{4}$, $\delta_2 = \frac{1}{2}$ et la réaction globale de l'action des radicaux OH :

$$3\,ClO^- + 2\,OH \longrightarrow ClO_3^- + 2\,Cl^- + \tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2O$$

Plus loin seront examinés les processus élémentaires qui conduisent à cette réaction globale. Quoiqu'il en soit, les trois équations ci-dessus avec les rendements calculés d'après les valeurs adoptées dans l'introduction, s'écrivent :

$$G(-ClO^-) = \frac{G_{red}}{2} + \frac{3}{2}\,G_{OH} + G_{H_2O_2} = 5,55$$

$$G(O_2) = \frac{G_{OH}}{4} + G_{H_2O_2} = 1,27$$

$$G(ClO_3^-) = \frac{G_{OH}}{2} = 1,15$$

Nous tenterons par la suite d'expliquer le léger décalage avec les rendements expérimentaux, et, dès maintenant, nous admettrons cette forme d'action des espèces réductrices.

Il peut être signalé que, dans chacune des hypothèses précédentes, nous avons aussi envisagé une décomposition de l'eau oxygénée suivant un mécanisme catalytique correspondant à un dégagement d'oxygène égal à la moitié de la consommation d'eau oxygénée. Les réactions globales des radicaux OH avec ClO^- ont semblé, dans chaque cas, trop compliquées pour être retenues, soit respectivement :

$$13\,ClO^- + 30\,OH \longrightarrow 6\,ClO_3^- + 7\,Cl^- + 5\,O_2 + 15\,H_2O$$
$$18\,ClO^- + 10\,OH \longrightarrow 5\,ClO_3^- + 13\,Cl^- + 4\,O_2 + 5\,H_2O$$

B - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'HYPOCHLORITE.

1) Variation de $G(H_2)$.

Nous avons vu que les rendements de formation d'hydrogène étaient plus faibles quand la concentration de ClO^- était plus élevée et que leurs valeurs, portées en fonction de $(ClO^-)^{1/3}$ se plaçaient sur une droite qu'on a extrapolée à $G_{H_2} = 0,45$ mol/100 eV pour $(ClO^-) \longrightarrow 0$. En chimie des radiations, on a constaté (75-25), sans en connaître exactement la raison, que l'existence d'une droite exprimant $G(H_2)$ en fonction de $C^{1/3}$ traduisait l'attaque du soluté, dans les grappes, sur les précurseurs de H_2, empêchant la recombinaison :

$$e^-_{aq} + e^-_{aq} \longrightarrow H_2 + 2\ OH^-$$

En irradiant des nitrites, Schwarz (76) avait ainsi constaté que le rendement de formation d'hydrogène diminuait quand augmentait la concentration en nitrites ; il avait alors porté sur une courbe les valeurs du rapport $\frac{G_{H_2}}{G_0H_2}$ en fonction du logarithme de cette concentration. En prenant les résultats trouvés à cette époque pour d'autres solutés, il avait montré que les courbes obtenues pour ceux-ci coïncidaient avec la sienne à un facteur de normalisation près. Il a été montré par la suite (77-78) que ces facteurs de normalisation étaient dans le même rapport que les constantes de vitesse des réactions du soluté avec e^-_{aq}

Nous avons donc porté nos valeurs $\frac{G_{H_2}}{G_0H_2}$ en fonction de $\log (ClO^-)$ sur la courbe de Schwarz. La figure 17 montre qu'une translation est nécessaire pour faire coïncider les deux courbes ; cette translation donne la valeur du logarithme du rapport :

$$\log \frac{k(ClO^- + e^-_{aq})}{k\ (NO_2^- + e^-_{aq})} = 0,20$$

D'où : $k = 1,58\ k'$

La valeur de k' est maintenant connue : $4,58.10^9 M^{-1} sec^{-1}$ (79). On a donc :

$$k(ClO^- + e^-_{aq}) = 7,2.10^9\ M^{-1}\ sec^{-1}.$$

Cette valeur est celle qui a été effectivement obtenue par Anbar (80) avec la technique de la radiolyse pulsée.

2) Variation des autres rendements

Il a été montré, dans l'introduction, que la présence d'un soluté en concentration élevée pouvait entraîner une augmen-

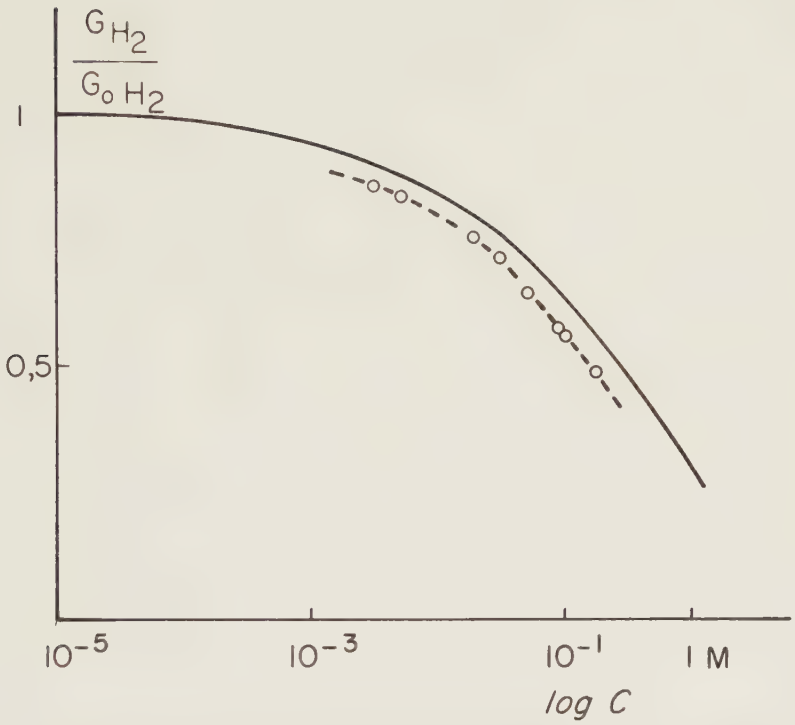

Fig.17 — Rendement d'hydrogène et réaction $e^-_{aq} + e^-_{aq} \rightarrow H_2 + 2\,OH^-$

——— *Courbe de Schwarz*

- - - - *Courbe expérimentale pour* ClO^-

tation des valeurs des rendements radicalaires et de G_{-H_2O} par suite de l'attaque, dans les grappes, des électrons hydratés ou des radicaux OH, attaque intervenant préférentiellement à la réaction de retour $OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^-$. Cette augmentation se traduirait ici par des valeurs de plus en plus élevées des rendements de disparition de ClO^-, de formation de ClO_3^-, Cl^- et O_2 quand augmente la concentration en ClO^-. On pourrait donc supposer que, selon la réactivité des ions ClO^- avec l'électron hydraté, une compétition s'établirait, dans les grappes, entre les réactions :

$$OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^-$$

$$ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\ OH^-$$

D'autre part, nous avons vu que les résultats expérimentaux de la radiolyse des solutions aqueuses d'hypochlorite nous ont conduits à admettre l'identité des valeurs des rendements radicalaires et moléculaires en milieu neutre et en milieu alcalin.

Cependant l'examen quantitatif de cette interprétation présente certaines contradictions :

I - Outre le fait que les valeurs des rendements radicalaires que nous avons été amenés à adopter pour le milieu alcalin (les mêmes que pour le milieu neutre) sont différentes des valeurs du 1er groupe (Hayon), nous avons vu que les rendements extrapolés à une concentration très faible de ClO^- sont même légèrement inférieurs à ceux calculés avec les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires que nous avons admises pour le milieu neutre.

II - Pour les grandes concentrations, nous pouvons calculer, connaissant $k(ClO^- + e^-_{aq}) = 7,2.10^9\ M^{-1}\ sec^{-1}$, les valeurs correspondantes des rendements théoriques. On s'aperçoit alors que les rendements ainsi calculés sont supérieurs aux rendements expérimentaux, c'est-à-dire qu'il faut en réalité des concentrations plus élevées pour obtenir l'augmentation prévue par la théorie

Ces contradictions apparaissent très nettement si l'on examine, en fonction du logarithme de la concentration de ClO^-, les valeurs expérimentales de $G(-ClO^-)$ et les valeurs calculées. Ainsi, sur la figure 18, nous avons porté :

- les rendements de disparition de ClO^- en milieu neutre (courbe I)

- les rendements de disparition de ClO^- en milieu alcalin (courbe II).

- les rendements théoriques pour le milieu neutre (courbe III) et le milieu alcalin (courbes IV), obtenus d après l expression $G(-ClO^-) = \frac{G_{red}}{2} + \frac{3}{2} G_{OH} + G_{H_2O_2}$ en prenant : a) pour les faibles concentrations, en milieu neutre, les valeurs des rendements radicalaires et moléculaires admises dans l'introduction, et, en milieu alcalin, celles admises par Hayon pour pH = 12,85. b) pour les concentrations élevées, les valeurs calculées à l'aide de la méthode de normalisation utilisée par Hayon, en tenant compte du facteur $k_{RS}C_S$; pour chaque rendement de ClO^- ainsi obtenu une correction a été effectuée en fonction de la variation ($2\,\Delta\,G_{H_2}$) du rendement de formation d'hydrogène, variation due à l'inhibition progressive de la réaction biradicalaire ($e^-_{aq} + e^-_{aq} \longrightarrow H_2 + 2\,OH^-$).

Sur ce graphique, nous pouvons remarquer que :

1) Pour le milieu neutre, l'extrapolation pour $(ClO^-) \rightarrow 0$ des valeurs expérimentales (courbe I) est inférieure à la courbe théorique (courbe III)

2) Pour le milieu alcalin, si cette extrapolation est ici plus difficile, on voit nettement que les premiers points qui suivent immédiatement l'effet de dilution ($C \simeq 3.10^{-2}$M) sont déjà très inférieurs à la courbe IV.

3) La montée de la courbe, correspondant à la capture des électrons hydratés par les ions ClO^-, est, pour les deux milieux, décalée, par rapport aux courbes théoriques, vers les concentrations plus élevées.

Si l'on veut raccorder les courbes théoriques et expérimentales, on doit envisager, comme cela a été déjà fait d'une manière plus générale (81), un phénomène qui, pour des concentrations faibles que nous n'avons pu étudier, diminuerait légèrement les valeurs théoriques des rendements radicalaires et moléculaire du milieu neutre et ramènerait les valeurs théoriques du milieu alcalin à celles du milieu neutre. Ce phénomène est représenté sur la figure 18 par les courbes en pointillés. Etant fonction de la concentration de ClO^-, cet effet pourrait être dû à un processus qui favoriserait la réaction de retour $OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^-$ et surtout pourrait utiliser les ions O^- à cette réaction On peut penser que ce processus pourrait être consécutif à l'action des entités oxydantes sur ClO^-. L'oxydation de ClO^- par les radicaux OH ou O^- peut être exprimée par les réactions :

$$ClO^- + OH \longrightarrow ClO + OH^-$$

$$ClO^- + O^- \xrightarrow{H_2O} ClO + 2\,OH^-$$

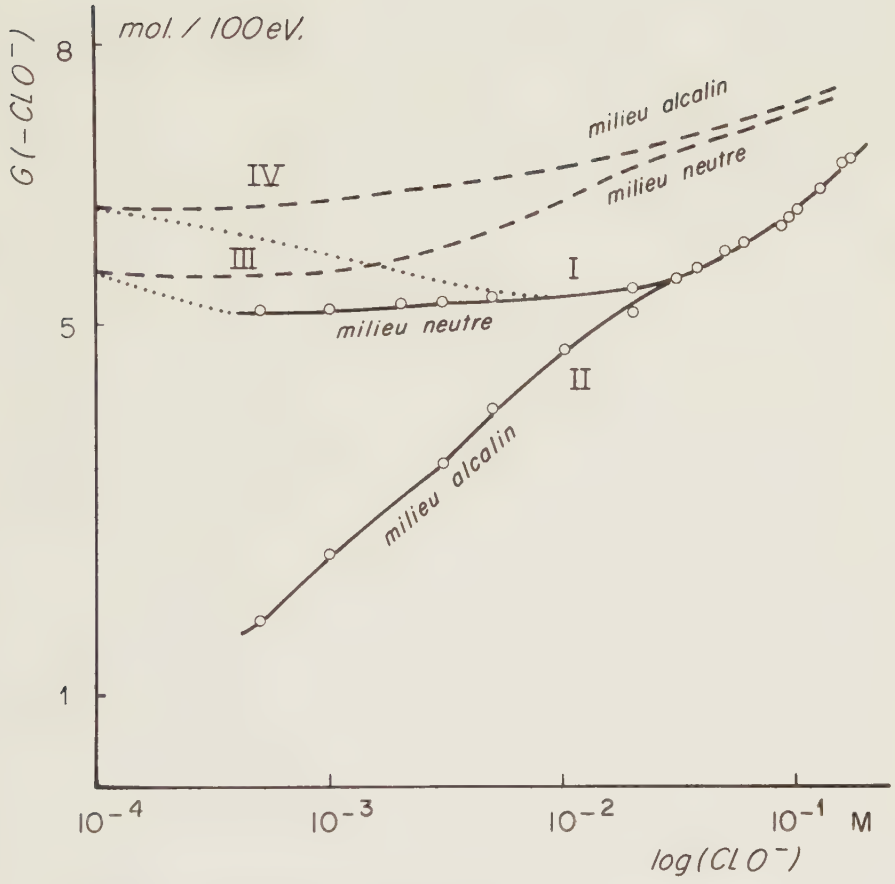

Fig.18 – Disparition de ClO^- et réactions

$e^-_{aq} + OH \rightarrow OH^-$ et $OH + OH^- \rightarrow O^- + H_2O$

I, II : Courbes expérimentales
III, IV : Courbes théoriques

ClO est un radical libre, de vie très courte, déjà mis en évidence par spectroscopie dans la photolyse d'un mélange de chlore et d'oxygène (82) et invoqué comme intermédiaire dans le mécanisme de l'évolution des solutions aqueuses d'acide hypochloreux ou d'hypochlorite de sodium (83). D'ailleurs, Cheek et Linnenbom ont aussi proposé une réaction analogue avec formation de BrO pour le mécanisme de la radiolyse des solutions alcalines d'hypobromite (54)

Or, on peut penser que, dans les stades primaires de la radiolyse, en présence d'une concentration élevée en électrons hydratés, des radicaux ClO pourraient réagir avec ceux-ci en redonnant ClO^-, selon :

$$ClO + e^-_{aq} \longrightarrow ClO^-$$

Cette réaction inverse, associée aux précédentes, revient à une catalyse des réactions de retour $OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^-$ et surtout $O^- + e^-_{aq} \longrightarrow 2\ OH^-$. Ceci aurait comme premier effet de diminuer légèrement, comme nous l'avons vu, les rendements relatifs au milieu neutre et, puisque les ions O^- auraient alors le même rôle que les radicaux OH, d'égaliser les rendements en milieu neutre et en milieu alcalin.

Un second effet de ce même phénomène pourrait provoquer le décalage dans la montée des courbes. Pour les concentrations élevées, quand devrait apparaître la compétition sur les électrons hydratés, entre ClO^- et OH, la transformation des radicaux oxydants en ClO supprimerait cette compétition. Une nouvelle compétition s'établirait entre les réactions :

$$ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\ OH^-$$

$$ClO + e^-_{aq} \longrightarrow ClO^-$$

mais le fait qu'elle ne se manifeste que pour des concentrations plus élevées de ClO^- indique que la dernière de ces deux réactions est, dans ces conditions locales, plus difficile à inhiber, que $OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^-$.

En conclusion, l'hypochlorite se comporterait, selon sa concentration, comme un soluté du type de ceux prévus par Dainton (2ème catégorie) (40) catalysant la réaction de retour et de ceux signalés par Hayon (34) empêchant cette même réaction

C - MECANISME REACTIONNEL ET EFFET DE DILUTION.

Dans l'hypothèse que nous avons retenue lors de l'expression des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau, nous avons attribué un rôle réducteur aux atomes H, aux électrons hydratés e^-_{aq}, aux ions-radicaux O_2^- et à l'eau oxygénée H_2O_2 ou HO_2^-. Ce rôle serait dû aux réactions suivantes :

$$\begin{cases} ClO^- + H \longrightarrow Cl + OH^- \\ Cl + H \longrightarrow Cl^- + H^+ \end{cases}$$

$$\begin{cases} ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\ OH^- \\ Cl + e^-_{aq} \longrightarrow Cl^- \end{cases}$$

$$\begin{cases} ClO^- + O_2^- \xrightarrow{H_2O} Cl + O_2 + 2\ OH^- \\ Cl + O_2^- \longrightarrow Cl^- + O_2 \end{cases}$$

$$ClO^- + H_2O_2 \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2$$

$$ClO^- + HO_2^- \longrightarrow Cl^- + OH^- + O_2$$

D'autre part, nous avons vu que l'action des radicaux OH devait être interprétée selon la réaction globale :

$$6\ ClO^- + 4\ OH \longrightarrow 2\ ClO_3^- + 4\ Cl^- + O_2 + 2\ H_2O$$

D'après les conclusions du paragraphe précédent, l'étape primaire de l'action de ces espèces oxydantes serait la formation des radicaux ClO. C'est donc sous cette forme que, pour toutes les concentrations utilisées, ces espèces diffusent des grappes. N étant plus alors en présence d'une concentration élevée en électrons hydratés, les radicaux ClO pourraient se dimériser :

$$2\ ClO^{\cdot} \longrightarrow Cl_2O_2$$

Cette dimérisation en un composé asymétrique $Cl\text{-}Cl\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow O\end{matrix}$ (ou $Cl\text{-}O\text{-}Cl \longrightarrow O$) est supposée par Taube et Dodgen (84) pour expliquer les réactions de différents composés oxychlorés

L'interprétation de l'action des radicaux OH revient donc à rechercher le mécanisme intime de la réaction globale :

$$2\ ClO^- + 2\ Cl_2O_2 \xrightarrow{2\ H_2O} 2\ ClO_3^- + 4\ Cl^- + O_2 + 4\ H^+$$

On peut envisager, comme première étape, la dismutation de ces espèces Cl_2O_2 avec oxydation simultanée et partielle en oxygène, soit

$$2\ Cl_2O_2 \xrightarrow{2\ H_2O} 2\ Cl^- + 2\ ClO_2^- + O_2 + 4\ H^+ \qquad A$$

Les ions chlorites, ainsi formés, réagiraient ensuite sur ClO^- pour donner chlorure et chlorate .

$$ClO_2^- + ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + Cl^- \qquad B$$

L'ensemble de ces deux réactions correspondant à l équation globale ci-dessus, nous allons maintenant discuter de l'une et de l'autre

1) Etant donnée l'instabilité probable du composé Cl_2O_2, on peut supposer, pour la réaction A, une dismutation directe avec oxydation de l'eau en H_2O_2 .

$$2\ Cl_2O_2 \xrightarrow{H_2O} Cl^- + 2\ ClO^+ + ClO^- + H_2O_2$$

ClO^+ s'hydrolyserait aussitôt

$$ClO^+ + H_2O \longrightarrow ClO_2^- + 2\ H^+$$

et ClO^- réagirait avec H_2O_2

$$ClO^- + H_2O_2 \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2$$

Dans la décomposition de l'hypochlorite, il a été constaté (85) que, dans certaines conditions où ClO devait être un produit intermédiaire, de l'oxygène se dégageait ; le mécanisme des réactions élémentaires n'est pas nettement connu En absence d'autres données, nous pouvons admettre le mode de dismutation ci-dessus

Notons qu'on peut aussi envisager que cette dismutation puisse être catalysée par la présence des intermédiaires Cl et ClO

$$Cl_2O_2 + Cl \xrightarrow{H_2O} Cl^- + ClO_2^- + 2\ H^+ + ClO$$

$$Cl_2O_2 + ClO \xrightarrow{2\ H_2O} ClO^- + ClO_2^- + Cl + H_2O_2 + 2\ H^+$$

ou ClO et ClO_2

$$Cl_2O_2 + ClO \xrightarrow{H_2O} Cl^- + ClO_2^- + ClO_2 + 2\ H^+$$

$$Cl_2O_2 + ClO_2 \xrightarrow{2\ H_2O} ClO^- + ClO_2^- + ClO + H_2O_2 + 2\ H^+$$

L'eau oxygénée proviendrait alors de la réaction du composé, porteur de chaine, le plus oxygéné : ClO dans le premier cas, ClO_2 dans le second. Dans ces deux hypothèses, ClO_2^- se formerait comme précédemment par l intermédiaire de ClO^+ rapidement hydrolysé et l'eau oxygénée réduirait ultérieurement une quantité correspondante d'hypochlorite.

2)La réaction B est possible d'après les données thermodynamiques (86) même en milieu alcalin puisque le potentiel d'oxydo-réduction du système ClO^-/Cl^- (0,88 V) est supérieur à celui du couple ClO_2^-/ClO_3^- (0,33 V). Elle est connue comme étant rapide en milieu acide mais plus lente en milieu alcalin (84). Nous avons vu dans les expériences annexes que, lorsqu'on irradie des chlorites, l'hypochlorite qui se forme ne peut subsister très long-

temps. Nous pouvons, dans tous les cas, supposer un mécanisme en chaîne catalysé par la présence des produits radiolytiques, par exemple :

$$ClO_2^- + Cl \longrightarrow Cl^- + ClO_2$$

$$ClO_2 + ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + Cl$$

Ce mécanisme permettrait aussi une interprétation qualitative de la radiolyse des chlorites : tant que les ions ClO^- sont en faible concentration, ils s'accumulent dans la solution puisqu'il n'y a pas d'atomes Cl formés par ailleurs ; ils ne disparaissent selon la seconde réaction que lorsque, en concentration plus élevée, ils peuvent capter des molécules de ClO_2 (formées par exemple par la réaction : $ClO_2^- + OH \longrightarrow ClO_2 + OH^-$)

Un autre mécanisme catalytique avait été envisagé qui faisait intervenir les radicaux ClO :

$$ClO_2^- + ClO \xrightarrow{H_2O} ClO_3^- + Cl^- + OH + H^+$$

$$ClO^- + OH \longrightarrow ClO + OH^-$$

Mais la présence supposée des radicaux ClO dans la radiolyse des chlorites ($ClO_2^- + e^-_{aq} \longrightarrow ClO + 2\ OH^-$) aurait conduit, étant donnée la première réaction, à une expression du rendement de disparition de ClO_2^- :

$$G(-ClO_2^-) = G_{H_2O_2} + 2\ G_{red} + \frac{G_{red} + G_{OH}}{2}$$

qui correspondrait à une valeur trop élevée quelques soient celles des rendements radicalaires et moléculaire adoptées pour le milieu alcalin. Employant une méthode analogue à celle décrite ici pour l'hypochlorite, nous pouvons penser, en effet, que la valeur expérimentale de 5,8 mol/100 eV du rendement de disparition de ClO_2^- en milieu alcalin devrait plutôt s'exprimer par :

$$G(-ClO_2^-) = G_{H_2O_2} + \frac{G_{OH}}{2} + \frac{3}{2} G_{red}$$

Une autre hypothèse pourrait être envisagée faisant intervenir les intermédiaires ClO et Cl pour catalyser la réaction B :

$$ClO_2^- + ClO \longrightarrow Cl + ClO_3^-$$

$$Cl + ClO^- \longrightarrow ClO + Cl^-$$

Mais, ClO^- étant toujours présent, il s'établirait une compétition entre la seconde réaction et la réaction :

$$Cl + e^-_{aq} \longrightarrow Cl^-$$

D'ailleurs, nous avons déjà éliminé cette seconde réaction lors de l'expression des rendements expérimentaux en fonction des rendements radicalaires et moléculaire de la radiolyse de l'eau (voir 2ème hypothèse A-2)

En conclusion, l'action des radicaux OH sur ClO^-, dans les stades primaires de la radiolyse et dans l'ensemble de la solution, peut s'écrire :

$$ClO^- + OH \longrightarrow ClO + OH^-$$

$$2\ ClO \longrightarrow Cl_2O_2$$

$$2\ Cl_2O_2 \xrightarrow{3\ H_2O} Cl^- + 2\ ClO_2^- + ClO^- + H_2O_2 + 4\ H^+$$

$$ClO^- + H_2O_2 \longrightarrow Cl^- + H_2O + O_2$$

$$ClO_2^- + Cl \longrightarrow Cl^- + ClO_2$$

$$ClO_2 + ClO^- \longrightarrow ClO_3^- + Cl$$

Le mécanisme réactionnel de la radiolyse des solutions aqueuses neutres et alcalines d'hypochlorite conduit donc aux expressions suivantes que nous rappellerons :

$$G(-ClO^-) = G_{H_2O_2} + \frac{G_{red}}{2} + \frac{3}{2} G_{OH}$$

$$G(ClO_3^-) = \frac{G_{OH}}{2}$$

$$G(Cl^-) = G_{H_2O_2} + \frac{G_{red}}{2} + G_{OH}$$

$$G(O_2) = G_{H_2O_2} + \frac{G_{OH}}{4}$$

$$G(H_2) = G_{H_2}$$

Cependant, pour les solutions alcalines diluées, un important *effet de dilution* a été observé. Etant données les hypothèses admises jusqu ici, hypothèses qui ont permis de comprendre les phénomènes relatifs aux solutions neutres et aux solutions alcalines de concentrations supérieures à $3\ 10^{-2}$M, l'interprétation de cet effet de dilution doit tenir compte de trois exigences principales :

1) On ne peut invoquer une différence de vitesse de réaction des ions ClO^- avec OH et O^- (pk = 11,9) (87) puisque les radicaux OH diffuseraient des grappes sous forme de radicaux ClO pour toutes les concentrations utilisées.

2) On ne peut envisager une compétition directe sur les électrons hydratés, dans l'ensemble de la solution, entre ClO^- et un composé intermédiaire puisque, les résultats étant les mêmes en présence et en absence d'air, il faudrait supposer que les vitesses des réactions compétitives soient les mêmes pour O_2^- et e^-_{aq}, ce qui est peu probable. Ainsi, par exemple, on ne peut penser à une compétition qui s'établirait, dans l'ensemble de la solution, en absence et en présence d'air, entre les réactions

$$\begin{cases} ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\,OH \\ ClO + e^-_{aq} \longrightarrow ClO^- \end{cases} \qquad \begin{cases} ClO^- + O_2^- \xrightarrow{H_2O} Cl + O_2 + 2\,OH^- \\ ClO + O_2^- \longrightarrow ClO^- + O_2 \end{cases}$$

les deux dernières empêchant la dimérisation des radicaux ClO et donc diminuant les rendements (réactions inverses)

3) Etant données l'intervention de la concentration de ClO^- et l'absence de cet effet de dilution en milieu neutre, il faut envisager des compétitions entre ClO^- et un composé qui, en milieu alcalin, serait sous une forme plus basique. Dans le mécanisme réactionnel, nous pouvons voir que les seules réactions de ClO^- dans l'ensemble de la solution sont les suivantes

$$ClO^- + e^-_{aq} \longrightarrow Cl + 2\,OH^- \qquad 1$$

$$ClO^- + HO_2^- \longrightarrow Cl^- + O_2 + OH^- \qquad 2$$

$$ClO^- + ClO_2 \longrightarrow ClO_3^- + Cl \qquad 3$$

Pour la raison que nous venons de voir (cf 2°) on ne peut supposer une compétition sur la réaction 1. Par contre, nous envisageons une compétition entre la réaction 2 et, par exemple

$$HO_2^- + Cl_2O_2 \longrightarrow 2\,ClO^- + H^+ + O_2 \qquad 4$$

Cette réaction reviendrait globalement à une destruction de H_2O_2 selon

$$HO_2^- + 2\,OH \longrightarrow 2\,OH^- + H^+ + O_2$$

et diminuerait les rendements de disparition de ClO^-, de formation de Cl^- et de ClO_3^- puisqu'elle interviendrait aussi dans le mécanisme de la réaction des radicaux OH. Elle n'aurait d'importance qu'en milieu alcalin quand H_2O_2 est dissocié (pk = 11,75) (88) et prendrait fin aux grandes concentrations d'hypochlorite où la réaction 2 deviendrait prépondérante

Par ailleurs la réaction 3 pourrait être en compétition avec

$$ClO_2 + ClO_2^{--} \longrightarrow ClO_3^- + ClO^- \qquad 5$$

ClO_2^{--} étant une forme basique de ClO provenant de la réaction

$$ClO + OH^- \longrightarrow ClO_2^{--} + H^+$$

Tant que la concentration de ClO^- n'est pas suffisante, les compétitions, en milieu alcalin, seraient en faveur des réactions 4 et 5. A la limite, nous aurions les rendements suivants

$$G(-ClO^-) = \frac{G_{red}}{2} + \frac{G_{OH}}{2} - G_{H_2O_2} = 1,7$$

$$G(ClO_3^-) = \frac{G_{OH}}{4} - \frac{G_{H_2O_2}}{2} = 0,2$$

$$G(Cl^-) = \frac{G_H}{2} + \frac{G_{OH}}{4} - \frac{G_{H_2O_2}}{2} = 1,5$$

$$G(O_2) = \frac{G_{OH}}{8} + \frac{3}{4} G_{H_2O_2} = 0,77$$

L'étude de ces solutions très diluées, c'est-à-dire en concentration inférieure à $5\,10^{-4}$ M n'a pu être possible avec les techniques de dosage utilisées ici. Il serait nécessaire de mettre au point d'autres méthodes, par exemple l'utilisation de traceurs. Toutefois nous avons effectué quelques expériences d'irradiation de telles solutions ; nous n'avons jamais jobtenu un rendement de disparition de ClO^-, seul composé dosable à ces concentrations (oxydation de I^-), plus petit que 1,7. Il semble même qu'aux concentrations inférieures à 10^{-4} M G(-ClO^-) augmente légèrement. Ces résultats étant incomplets puisqu'il n'était pas possible de doser ClO_3^- ni Cl^- ni O_2 à de si faibles concentrations, nous les avons pas exposés dans les résultats expérimentaux

De toute façon, cet effet de dilution est encore actuellement mal compris et des expériences complémentaires dans le cadre d'une étude générale de la radiolyse de mélanges des divers composés chlorés sont envisagées

D - GRANDS RENDEMENTS EN MILIEUX ACIDES.

En ces milieux, les rendements de disparition de ClO sont grands d'autant plus que le pH est bas et la concentration élevée. Par rapport aux milieux neutres et alcalins, deux faits nouveaux sont à noter :

1) La réaction des chlorures avec les radicaux OH est exothermique en milieu acide (69)

2) Le pk de l'acide hypochloreux étant de 7,3, à l'hypochlorite est alors sous forme de HC10.

On sait par ailleurs que la présence de chlorures dans les solutions d'acide hypochloreux facilite la décomposition thermique de celui-ci, selon :

$$HC10 + C1^- \longrightarrow C1_2 + OH^-$$

Rappelons que cette réaction thermique a d'ailleurs limité considérablement l étude quantitative de la radiolyse de l hypochlorite en ces milieux acides. Possible dès la température ordinaire et favorisée par photolyse (89), elle provient sans doute d'un mécanisme de réactions en chaîne propagé par des radicaux intermédiaires On peut penser qu'elle est ainsi accélérée par le rayonnement puisque la concentration radicalaire est alors augmentée ; on peut envisager une chaîne telle que :

$$C1^- + OH + H^+ \longrightarrow C1 + H_2O$$

$$C1 + HC10 \longrightarrow C1_2 + OH$$

Pour les raisons invoquées plus haut, cette chaîne ne s'établirait qu'en milieu acide et conduirait, en dehors d'un processus radiolytique analogue à celui des milieux plus alcalins, à une formation de chlore que nous avons d'ailleurs observée. D autre part, la vitesse globale d'un tel mécanisme serait d'autant plus grande que les concentrations en HC10 et H^+ seraient élevées, comme nous l'avons constaté expérimentalement.

CONCLUSIONS

Nous avons vu que, par irradiation aux rayons γ de ^{60}Co, les solutions aqueuses d'hypochlorite étaient décomposées en chlorure et chlorate avec dégagement d'oxygène et d'hydrogène. Les rendements de décomposition et de formation ne dépendent pas de la présence d'oxygène ni de la concentration en chlorures et vérifient, pour chaque expérience, le bilan en chlore et le bilan d'oxydo-réduction. Une interprétation a été proposée pour expliquer le mécanisme de cette radiolyse en tenant compte de l'influence de divers paramètres, notamment celle de la concentration.

Cette influence de la concentration se présente sous trois aspects différents selon le domaine de pH où les solutions sont irradiées.

1°) Pour le milieu acide, nous avons observé une grande influence de la concentration puisque les rendements de disparition de ClO^- augmentent beaucoup avec celle-ci. Nous avons conclu à l'existence d'un mécanisme de réactions en chaîne conduisant à la formation de chlore.

2°) En milieu alcalin, un important effet de dilution s'est manifesté que nous avons tenté d'interpréter par des réactions inverses provoquées par la dissociation de H_2O_2 et l'intervention d'un composé chloré intermédiaire.

3°) Pour le milieu neutre et, aux concentrations élevées, pour le milieu alcalin, nous avons observé des variations de rendements faibles et similaires dûes probablement à une action des ions ClO^- dans les stades primaires de la radiolyse de l'eau Ainsi les rendements de disparition de ClO^-, de formation de ClO_3^-, Cl^- et O_2 augmentent avec la concentration tandis que $G(H_2)$ diminue selon une loi en $C^{1/3}$.

Quelque soit le mécanisme réactionnel envisagé, mécanisme qui présente encore des incertitudes, notre attention a été attirée sur le fait principal que les rendements expérimentaux du

milieu alcalin avaient, pour les concentrations élevées, les mêmes valeurs que ceux relatifs au milieu neutre. Nous avons donc été conduits à admettre l identité des rendements radicalaires et moléculaires de la radiolyse de l'eau dans ces deux milieux. Ceci était en contradiction apparente avec la théorie, qui semble actuellement la plus valable, selon laquelle l'intervention des ions OH^-, empêchant la réaction de retour $OH + e^-_{aq} \longrightarrow OH^-$, dans les grappes, pourrait conduire à une valeur de G_{-H_2O} plus élevée en milieu alcalin qu en milieu neutre. Cependant, nous avons envisagé une hypothèse qui montre comment, dès les faibles concentrations d'hypochlorite, ce soluté pourrait, par un mécanisme catalytique, favoriser la réaction de retour et par conséquent

a - atténuer l'effet de ClO^- qui, par capture des électrons hydratés, devrait empêcher cette réaction de retour

b - diminuer le rendement de décomposition de l eau notamment pour le milieu alcalin où les rendements radicalaires et moléculaires deviennent pratiquement égaux à ceux relatifs au milieu neutre.

C'est d ailleurs par une hypothèse semblable qu on interprète la radiolyse des persulfates (81) et on pourrait sans doute évoquer un phénomène du même ordre lors de celles d autres solutés tels que l'hypobromite et divers produits organiques, radiolyses où les rendements de décomposition de l'eau semblent avoir les mêmes valeurs effectives en milieu neutre et en milieu alcalin

BIBLIOGRAPHIE

(1) *A.O. ALLEN.* - The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions. Chp. 4. Van Nostrand Princeton New-York (1961) - Rad Rescarch 1-85 (1954)

(2) *J.PUCHEAULT - Ch. FERRADINI.* - J. Chim Phys 54 - 659 (1957)

(3) *J. WEISS.* - Nature 749 (1944)

(4) *H. FRICKE - E.R. BROWNSCOMBE.* - Phys. Rev. 44-240 (1933)

(5) *N.F. BARR. - A.O. ALLEN.* - J. Phys. Chem. 63-928 (1959)

(6) *A.O. ALLEN - H.A. SCHWARZ.* - Proc 2nd. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy Geneva 1958. 29-30 (1959)

(7) *E. HAYON - A.O. ALLEN.* - J Phys. Chem. 65 12 2181 (1961)

(8) *G. CZAPSKI. H.A. SCHWARZ.* - J. Phys. Chem 66 471 (1962)

(9) *E. HART. J.W. BOAG.* - J Am Chem Soc 84-4090 (1962)

(10) *S. GORDON . E.J. HART . M.S. MATHESON . J. RABANI . J.K. THOMAS.* - Disc. Faraday Soc n° 36 - 193 (1963)

(11) *J.P. KEENE.* - Rad Rescarch 22 - n° 1 (1964)

(12) *J.H. BAXENDALE . E.M. FIELDEN . C. CAPELLOS . J.M. FRANCIS . J.V. DAVIES . M. EBERT . C.W. GILBERT . J.P.KEENE . E.J. LAND . A.J. SWALLOW . J.M. NOSWORTHY* Nature 201 - 4918 - 468 (1964)

(13) *J.T. ALLAN . G. SCHOLES.* - Nature 187 - 218 (1960)

(14) *J.H. BAXENDALE . R.S. DIXON.* - Zeitschrift fur Phy Ch Neue Foge 43-3/4 (1964)

(15) *E. HAYON.* - Nature 196 - 533 (1962)

(16) *J. RABANI . G. STEIN.* - J. Chem. Phys. 37 - 1865 (1962)

(17) *S. NEHARI. J. RABANI.* - J Chem. Phys 67 - 1609 (1963)

(18) *M. ANBAR . D. MEYERSTEIN.* - J Phys Chem. 68 - 7 - 1718 (1964)

(19) *J.T. ALLAN . C.M. BECK.* - J. Am Chem Soc. 86 - 8 - 1483 (1964)

(20) *E. HAYON.* - Trans. Faraday Soc. 60 - 498 - 1059 (1964)

(21) *M. BURTON . J.L. MAGEE . A.H. SAMUEL.* - J. Chem Phys 20 - 760 (1952)

A.H. SAMUEL . J.L. MAGEE. - J. Chem. Phys 21 - 2080 (1953)

(22) *C.J. HOCHANADEL.* - J. Phys. Chem. 56 - 587 (1952)

(22bis) *C.J. HOCHANADEL.* - Rad. Research. 17 - 286 (1962)

(23) *A.O. ALLEN.* - Rad. Research. Suppl. 4 - 54 (1964)

(24) *A.O. ALLEN . R.A. HOLROYD.* - J. Am. Chem. Soc. 77 - 5852 (1955)

(25) *A.M. KOULKES.* - Ann. Chim. 5 - 707 (1960)

(26) *J. JOVE . J. PUCHEAULT.* - J. Chim. Phys. 61,675 (1964)

(27) *PHUNG - BURTON.* - Rad. Research. 7 - n° 3 - 199 (1957)

(28) *KURIEN - PHUNG - BURTON.* - Rad. Research. 11 - n° 3 - 283 (1959)

(29) *DEWHURST - BURTON.* - J. Am. Chem. Soc. 77 - 5781 (1955)

(30) *M. LEFORT - M. HAÏSSINSKY .* - J. Chim. Phys. 53 - 527 (1956)

(31) *E. HAYON.* - J. Phys. Chem. 68 - 1242 (1964)

(32) *G. SCHOLES . M. SIMIC . J.J. WEISS.* - Disc. Faraday. Soc. 36 - 214 (1963)

(33) *W.A. SEDDON . H.C. SUTTON.* - Trans. Faraday Soc. 59 - 2323 (1963)

(34) *E. HAYON.* - Trans. Faraday Soc. 61 - 508 - 723 (1965)

(35) *F.S. DAINTON . D.B. PETERSON.* - Nature 186 - 878 (1960)

(36) *F.S. DAINTON . D.B. PETERSON.* - Proc. Roy. Soc. A. 267 - 443 (1962)

(37) *M. ANBAR . D. MEYERSTEIN. - P. NETA.* - J. Phys. Chem. 68-10-2967 (1964)

(38) *G. SCHOLES . M. SIMIC.* - J. Phys. Chem. 68 - 1738 (1964)

(39) *G. SCHOLES . M. SIMIC.* - J. Phys. Chem. 68 - 1731 (1964)

(40) *F.S. DAINTON . W.S. WATT.* - Proc. Roy. Soc. A. 275 - 447 (1963)

(41) *A. APPLEBY . G. SCHOLES . M. SIMIC.* - J. Am. Chem. Soc. 85 - 3891 (1963)

(42) *J.T. ALLAN.* - J. Phys. Chem. 68 - 9 - 2697 (1964)

(43) *H.A. MAHLMAN.* - J. Chem. Phys. 31 - 993 (1959)

(44) *G. CZAPSKI . A.O. ALLEN.* - J. Phys. Chem. 66 - 262 (1962)

(45) *G. SCHOLES . M. SIMIC.* - Nature 199 - 4890 - 276 (1963)

(46) *F. DAINTON, J. ROWBOTTOM.* - Trans. Faraday Soc. 49 - 1160 (1953)

(47) *J. PUCHEAULT.* - Communication personnelle

(48) *E. HAYON.* - Trans. Faraday Soc. 61 - 508 - 734 (1965)

(49) *J. RABANI . M.S. MATHESON.* - J. Phys. Chem. sous presse

(50) *G. HUGHES . C. WILLIS.* - Disc. Faraday Soc. 36 - 223 (1963)

(51) *M. HAISSINSKY . P. PATIGNY.* - J. Chim. Phys. 59 - 675 (1962)

(52) *M. HAISSINSKY.* - J. Chim. Phys. 60 - 402 (1963)

(53) *M. HAISSINSKY.* - J. Chim. Phys. 62 - 224 (1965)

(54) *C.H. CHEEK . V.J. LINNENBOM.* - J. Phys. Chem. 67 - 1856 (1963)

(55) *A. BUU . J. PUCHEAULT.* - Communication personnelle

(56) *Z.D. DRAGANIC . M.M. KOSANIC . M.P. TONIC . D.S. OVCIN . I.G. DRAGANIC .* - XXth. Intern. Congress of Pure and Applied Chemistry. B.86 (1965)

(57) *M. LEFORT . X. TARRAGO . M. VIAUX.* - J. Phys Rad. 18 - 4 suppl. 6 (1958)

(58) *J. JOVE.* - Thèse 3ème cycle Paris (1963)

(59) *C. KUJIRAI . I. FUGITA.* - J. Soc. Dyers Colourists G.B. 78 - 2 - 80 (1962)

(60) *R.B. DEAN . R.L. HAWLEY.* - Anal. Chem. 19 - 841 (1947)

(61) *I.M. KOLTHOFF . P.K. KURODA.* - Anal. Chem. 23 - 1304 (1951)

(62) *P.M. DESCHAMPS.* - Bull. Soc. Chim. Fr. 126 (1956)

(63) *G. CHARLOT . D. BEZIERS.* - Anal. Quant. Min. Masson. Paris (1955)

(64) *C. DUVAL.* - Traité Micro-analyse Min. T. IV Paris (1957)

(65) *W. BÜSER . H. HANISH.* - Helv. Chim. Acta. 35 - 2547 (1952)

(66) *L.T. BUGAENKO . E.P. KALJAZIN . N.A. BAKH.* - Zh. Piz. khim. SSSR. 34 - 6 - 1243 (1960)

(67) *P. BONET-MAURY.* - C.R. Acad. Sc. Paris 218 - 117 (1944)

(68) *A.O. ALLEN . C.J. HOCHANADEL. J.A. GHORMLEY . T.W. DAVIS* - J. Phys. Chem. 56 - 572 (1952)

(69) *T. SWORSKI.* - Rad. Research. 2 n° 1 - 26 (1955)

(70) *M. LEFORT . M. HAISSINSKY.* - J. Chim. Phys. 48 - 368 (1951)

(71) *M. COTTIN.* - J. Chim. Phys. 53, 903 (1956)

(72) *M. HAISSINSKY.* - La Chimie Nucléaire et ses Applications Masson - Paris (1957)

(73) *FOERSTER.* - Z. Elektrochemie 23 - 145 (1917)

(74) *MILLON.* - Ann. Chim. Phys. 3 - 7 - 308 (1843)

(75) *T. SWORSKI.* - J. Am. Chem. Soc. 76 - 4687 (1954)

(76) *H.A. SCHWARZ.* - J. Am. Chem. Soc. 77 - 4960 (1955)

(77) *A. KUPPERMAN.* - Actions Chimiques et Biologiques des Radiations. 5ème série 87 - Masson - Paris (1961)

(78) *Ch. FERRADINI.* - Adv. in Inorgan. Chem. and Radiochem. 3 (1961)

(79) *J.T. THOMAS . S. GORDON.. E.J. HART.* - J. Phys. Chem. 68 - 1524 (1964)

(80) *M. ANBAR.* - Cité dans Anbar-Neta I.A. 992 (1964)

(81) *J. PUCHEAULT . R. JULIEN . A. BUU.* - C.R. Acad. Sc. Paris - en préparation.

(82) *G. PORTER.* - Disc. Faraday Soc. 9 - 60 (1950)

(83) *W. YOUNG . J ALLMAND.* - Can. J. Research. 27 - B - 318 (1949)

(84) *H. TAUBE . H. DODGEN.* - J. Am. Chem. Soc. 71 - 3330 (1949)

(85) *P. PASCAL.* - Nouveau Traité de Chim. Min. T. XVI - Masson - Paris (1960)

(86) *W.M. LATIMER.* - Oxidation Potentials 2nd. Edit. Prentice. Hall. I.N.C. U.S.A. (1952)

(87) *J. RABANI . M.S. MATHESON.* - J. Am. Chem. Soc. 86 - 3175 (1964)

(88) *M. EVANS . N. HUSH . N. URI.* - Quart. Rev. 6 n° 2 - 186 (1952)

(89) *ALLMAND - CUNLIFFE-MADDISON.* - J. Chem. Soc. 655 - 822 (1927)

TABLE DES MATIERES

Page

I - INTRODUCTION

A - RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES EN MILIEU NEUTRE 5

1) Mise en évidence de l'électron hydraté . . . 6
2) Mise en évidence de H^{α} résiduel 7
3) Valeur des rendements primaires 8
4) Valeur de G_{red} 10

B - RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES EN MILIEU ALCALIN 14

1) Premier groupe 15
2) Deuxième groupe 16

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - CONDITIONS D'IRRADIATION 17

B - METHODES ANALYTIQUES 17

1) Dosage de l'hypochlorite 18
2) Dosage des chlorures 18
3) Dosage des chlorates 19
4) Dosage des chlorites 20
5) Dosage du bioxyde de chlore 20
6) Dosage de l'eau oxygénée 20
7) Dosage des gaz formés 21

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX

A - ASPECT GENERAL DES PHENOMENES 23

1) Bilan et linéarité 23
2) Influence de la concentration 23
3) Influence de l'intensité 24
4) Influence des chlorures 24
5) Influence du pH 24

B - SOLUTIONS NEUTRES ET ALCALINES 29

1) Définitions 30
2) Influence de la concentration 39
3) Absence d'air et analyse de gaz 39

Page

C - SOLUTIONS ACIDES 40

D - EXPERIENCES ANNEXES 53

1) Irradiation de solutions aqueuses de ClO_2^- 53
2) Irradiation de solutions aqueuses de ClO_2 . 54
3) Irradiation de solutions aqueuses de ClO_3^-. 61

IV - INTERPRETATION 65

A - EXPRESSION DES RENDEMENTS EXPERIMENTAUX EN FONCTION DES RENDEMENTS RADICALAIRES ET MOLECULAIRES POUR LES MILIEUX NEUTRE ET ALCALIN 66

1) Remarques préliminaires 66
2) Détermination de l'expression 67

B - INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'HYPOCHLORITE

1) Variation de $G(H_2)$ 70
2) Variation des autres rendements 70

C - MECANISME REACTIONNEL ET EFFET DE DILUTION 78

D - GRANDS RENDEMENTS EN MILIEUX ACIDES 83

CONCLUSIONS 85

BIBLIOGRAPHIE 87

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"Chimie du Positonium"

Vu et approuvé :

Paris, le 3 Août 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
Marc Zamansky

Vu
et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie
de Paris,
Jean Roche